

**BEST AVAILABLE COPY**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-184404

(P2002-184404A)

(43)公開日 平成14年6月28日(2002.6.28)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 M 4/58  
4/02  
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/58  
4/02  
10/40

テマコード<sup>\*</sup>(参考)  
5 H 0 2 9  
C 5 H 0 5 0  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願2000-382876(P2000-382876)

(22)出願日

平成12年12月15日(2000.12.15)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 高橋 公雄

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72)発明者 酒井 秀樹

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(74)代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

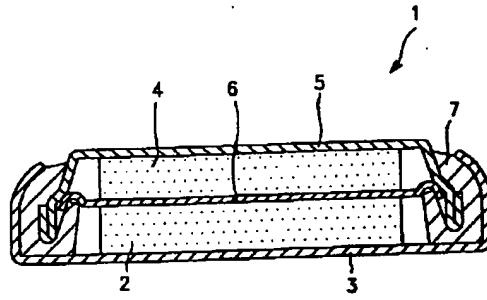
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正極材料および非水電解質電池

(57)【要約】

【課題】 高い充放電容量を有し、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性を維持する。

【解決手段】 正極材料を含有する正極2と、リチウム金属、リチウム合金、又はリチウムをドープ/脱ドープすることが可能な材料を含有する負極4と、非水電解質とを備える非水電解質電池1において、正極材料は、一般式 $L_i_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$  (但し、式中、 $0 < x \leq 0.15$  であり、 $0 < y \leq 0.3$  であり、 $0 < z \leq 0.3$  であり、Mは、MgやAl、Co、Ni、Fe、Crのうち少なくとも1種類以上の金属元素である。) で表される化合物と、この化合物の原材料の1種であるLiFとを含有することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $L_i_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$  (但し、式中、 $0 < x \leq 0.15$  であり、 $0 < y \leq 0.3$  であり、 $0 < z \leq 0.3$  であり、Mは、MgやAl、Co、Ni、Fe、Crのうち少なくとも1種類以上の金属元素である。) で表される化合物と、この化合物の原材料の1種であるLiFとを含有することを特徴とする正極材料。

【請求項2】 上記一般式  $L_i_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$  で表される化合物のミラー指数(220)のX線回折によるピーク積分強度をaとし、この化合物の原材料の1種として用いるLiFのミラー指数(111)のX線回折によるピーク積分強度をbとするとき、  
 $b/a$  で表されるLiFのミラー指数(111)のピーク積分強度と一般式  $L_i_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$  で表される化合物のミラー指数(220)のピーク積分強度との比が、0より大きく、3以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の正極材料。

【請求項3】 上記MがCrであることを特徴とする請求項1記載の正極材料。

【請求項4】 正極材料を含有する正極と、リチウム金属、リチウム合金、又はリチウムをドープ/脱ドープすることが可能な材料を含有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池において、

上記正極材料は、一般式  $L_i_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$  (但し、式中、 $0 < x \leq 0.15$  であり、 $0 < y \leq 0.3$  であり、 $0 < z \leq 0.3$  であり、Mは、MgやAl、Co、Ni、Fe、Crのうち少なくとも1種類以上の金属元素である。) で表される化合物と、この化合物の原材料の1種であるLiFとを含有することを特徴とする非水電解質電池。

【請求項5】 上記正極材料において、上記一般式  $L_i_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$  で表される化合物のミラー指数(220)のX線回折によるピーク積分強度をaとし、この化合物の原材料の1種として用いるLiFのミラー指数(111)のX線回折によるピーク積分強度をbとするとき、  
 $b/a$  で表されるLiFのミラー指数(111)のピーク積分強度と一般式  $L_i_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$  で表される化合物のミラー指数(220)のピーク積分強度との比が、0より大きく、3以下の範囲であることを特徴とする請求項4記載の非水電解質電池。

【請求項6】 上記MがCrであることを特徴とする請求項4記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正極材料およびこれを用いた非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、かつ経済的に使用できる電源として、繰り返して充放電が可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池やアルカリ蓄電池、非水電解質二次電池等が知られている。

【0003】 上述したような二次電池の中でも特に、非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有している。

【0004】 リチウムイオン二次電池は、少なくともリチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な活物質を有する正極および負極と、非水電解質とから構成されている。リチウムイオン二次電池の放電反応は、負極ではリチウムイオンが非水電解質に溶出し、正極では活物質の層間等にリチウムイオンが取り込まれることにより進行する。逆に、充電反応が進行する場合、上記放電反応と逆の反応が進行し、正極においてはリチウムイオンが脱離する。すなわち、負極からのリチウムイオンが正極活物質の層間等に出入りする反応を繰り返すことにより、充放電反応が繰り返されている。

【0005】 現在、リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、高い放電電位と高いエネルギー密度とを備える  $L_i_xCoO_2$  等が用いられている。この正極活物質の原材料であるCoは、資源的に希少であり、商業的に利用可能な鉱床が数少ない国に偏在しているため高価であり、価格変動が大きく、且つ将来的には供給不安の伴うものである。このため、リチウムイオン二次電池の広範囲な普及を図るうえでは、より安価で、且つ資源的にも豊富な原材料を用いて作製可能であり、 $L_i_xCoO_2$  と同等またはそれ以上の性能を備えた正極活物質が求められている。

【0006】 このような正極活物質として、 $L_i_xCoO_2$  とほぼ同等な放電電位及びエネルギー密度を有する  $L_i_xNiO_2$  や  $L_i_xMn_2O_4$  ( $x$  の値は充放電によって変化するが、通常、合成時では  $x \approx 1$  である。) 等が提案されている。

【0007】 これらの原材料であるNiやMnは、Coに比べて安価な材料である。特にMnは、Niよりも更に安価な材料であり、資源的にも豊富であるうえに、マンガン乾電池やアルカリマンガン乾電池、リチウム一次電池等の材料として二酸化マンガンが大量に流通しているので、材料供給の面からも非常に不安の少ない材料である。このような理由から、Mnを原料とする正極活物質の研究が、近年盛んに行われている。

【0008】 各種リチウム原料及びマンガン原料から合成されるリチウムとマンガンとの複合酸化物（以下、リチウムマンガン複合酸化物と称する。）としては、例えばスピネル型結晶構造を有し、一般式  $L_i_xMn_yO_4$  ( $x \approx 1, y \approx 2$ ) で表される化合物等、種々の化合物が報告されている。

【0009】例えば $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、電気化学的に酸化することによりリチウムに対して3V以上の電位を示し、148mAh/gの理論充放電容量を有するリチウムマンガン複合酸化物である。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を正極活物質として用いた非水電解質電池では、充放電サイクルに伴う電池特性の劣化が大きいという問題がある。そこで、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のLiとMnとのモル比を僅かに変更したり、LiおよびMn以外の金属元素を結晶中に固溶させたリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用い、充放電サイクルに伴う電池特性の劣化を防止することがなされている。

【0011】ところで、近年、電気自動車用又はロードレーベリング用の電源として、大型の非水電解質二次電池の開発が各方面で行われている。電池が大型化するほど、充放電反応にともなう電池内部での発熱を無視できなくなり、電池周囲の環境温度が室温程度であっても、電池内部は室温以上となる可能性が増大する。また、小型携帯機器用の電源として使用される比較的小型の非水電解質二次電池は、炎天下に放置された自動車の室内のような高温環境下で使用されることもある。

【0012】このため、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のLiとMnとのモル比を僅かに変更したり、LiおよびMn以外の金属元素を結晶中に固溶させたリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池には、室温以上の環境下で使用されても電池特性が劣化せず、良好な電池特性を維持できることが強く求められている。更に、この非水電解質二次電池には、充放電容量の更なる向上の実現も強く求められている。

【0013】本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高い充放電容量を有し、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性を維持可能な正極材料、およびこの正極材料を含有する非水電解質電池を提供することを目的とする。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明に係る正極材料は、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ （但し、式中、 $0 < x \leq 0.15$ であり、 $0 < y \leq 0.3$ であり、 $0 < z \leq 0.3$ であり、Mは、MgやAl、Co、Ni、Fe、Crのうち少なくとも1種類以上の金属元素である。）で表される化合物と、この化合物の原材料の1種であるLiFとを含有することを特徴とする。

【0015】以上のように構成される本発明に係る正極材料において、正極活物質である $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ は、Mnの一部がMで置換され、Oの一部がFで置換され、さらにこれら置換量が最適化されているので、高い充放電容量を有している。また、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ は、

結晶構造が安定化しており、充放電反応による結晶構造の劣化が抑制されていると考えられる。

【0016】さらに、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ の原材料の1種であり、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ の合成後においても正極材料中に残留しているLiFは、以外にも充放電特性に悪影響を及ぼさず、充放電反応に伴う正極活物質の劣化を抑制していると考えられる。

【0017】したがって、この正極材料によれば、高い充放電容量を有し、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性を実現できる。

【0018】また、本発明に係る非水電解質電池は、正極材料を含有する正極と、リチウム金属、リチウム合金、又はリチウムをドープ／脱ドープすることが可能な材料を含有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池において、正極材料は、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ （但し、式中、 $0 < x \leq 0.15$ であり、 $0 < y \leq 0.3$ であり、 $0 < z \leq 0.3$ であり、Mは、MgやAl、Co、Ni、Fe、Crのうち少なくとも1種類以上の金属元素である。）で表される化合物と、この化合物の原材料の1種であるLiFとを含有することを特徴とする。

【0019】以上のように構成される本発明に係る非水電解質電池において、正極材料に正極活物質として含有される $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ は、Mnの一部がMで置換され、Oの一部がFで置換され、さらにこれら置換量が最適化されているので、高い充放電容量を有している。また、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ は、結晶構造が安定化しており、充放電反応による結晶構造の劣化が抑制されていると考えられる。

【0020】さらに、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ の原材料の1種であり、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ の合成後においても正極材料中に残留しているLiFは、以外にも充放電特性に悪影響を及ぼさず、充放電反応に伴う正極活物質の劣化を抑制していると考えられる。

【0021】したがって、この正極材料を含有する正極を備える非水電解質電池は、高い充放電容量を有し、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性を有する。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る非水電解質電池について、図面を参照して詳細に説明する。

【0023】本発明を適用して製造される非水電解液二次電池1は、図1に示すように、正極2と、正極2を収容する正極缶3と、負極4と、負極4を収容する負極缶5と、正極2と負極4との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガスケット7とを備え、正極缶3及び負極缶5に非水電解液が充填されてなる。

【0024】正極2は、正極材料を含有する正極活物質層が、例えばアルミニウム箔等の金属からなる正極集電体上に形成されている。

【0025】上記正極材料には、LiFが固溶しているリチウムマンガン複合酸化物、すなわち、一般式 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ （但し、式中、 $0 < x \leq 0.15$ であり、 $0 < y \leq 0.3$ であり、 $0 < z \leq 0.3$ であり、Mは、MgやAl、Co、Ni、Fe、Crのうち少なくとも1種類以上の金属元素である。）で表される化合物（以下、単に $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ と称する。）と、この化合物の原材料の1種であり、この化合物の合成後において未固溶であるため正極材料中に残留したLiFとの両物質が含有されている。

【0026】上記 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ は、従来、正極活物質として用いられている $Li_xMn_yO_4$ （但し、 $x \approx 1$ 、 $y \approx 2$ である。）を構成するMnの一部を、化学量論的に過剰なLi、およびMnとは異なる金属元素（M）で置換し、さらにOの一部をFで置換し、これら置換量を最適範囲とした正極活物質である。

【0027】本発明者等によれば、 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ は、Oの一部がFで置換されているので、化合物全体の電気的中性を保つために、Mn量全体に対するMn<sup>3+</sup>量の割合が増加していると考えられている。このため、 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ の充放電容量は高い。

【0028】また、 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ においては、MnとOとの結合力よりもMnとFとの結合力のほうが強いので、 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ の結晶構造は、Oの一部がFで置換されていないリチウムマンガン複合酸化物の結晶構造と比較すると、より頑丈となり、安定化しているといえる。このため、 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ は、室温以上の環境下で使用されたとしても充放電反応による正極活物質の構造劣化が抑制され、良好な電池特性を維持できる。

【0029】 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ の式中、Mの置換量（y）は $0 < y \leq 0.3$ であることが好ましい。Mの置換量（y）が $0.3$ を越える場合、正極活物質そのものの容量が減少し、実用上必要な充放電容量を得られない。したがって、Mの置換量を $0 < y \leq 0.3$ とすることにより、実用上十分な充放電容量が得られる正極活物質となる。

【0030】また、Fの置換量（z）は $0 < z \leq 0.3$ であることが好ましい。Fの置換量（z）が $0.3$ を越える場合、リチウムマンガン複合酸化物の結晶構造を維持できず、 $Mn_3O_4$ 等の不純物が生成する。このため、室温以上の環境下で使用されると電池特性が劣化し、充放電容量が低下してしまう。したがって、Fの置

換量を $0 < z \leq 0.3$ とすれば、結晶構造の安定な $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ が生成され、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性を維持できる正極活物質となる。

【0031】なお、上記MはCrであることが好ましい。Mnの一部をCrで置換することにより、より高い充放電容量を実現し、室温以上の環境下で使用されてもより良好な電池特性を維持できる正極活物質となる。

【0032】さらに正極材料には、 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ の原材料の1種であり、合成後において未固溶のため残留したLiFが含有されている。本発明者等によれば、 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ の原材料となるLiFと、Li原料およびMn原料とを同時に焼成することにより、LiFが溶融し、溶融したLiFとリチウムマンガン複合酸化物との間に緻密な接触界面が形成されると考えられている。合成後において未固溶のため残留したLiFは、以外にも充放電特性に悪影響を及ぼさず、非水電解液中に存在する微量の酸性不純物あるいは充放電に伴い非水電解液中に生ずる物質と選択的に反応することにより、正極活物質とそれら不純物等との反応による正極活物質の劣化を抑制していると考えられている。

【0033】正極材料中に残留するLiFの厳密な定量は困難であるが、 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ のミラー指数（220）のX線回折によるピーク積分強度をaとし、この化合物の原材料の1種として用いるLiFのミラー指数（111）のX線回折によるピーク積分強度をbとするとき、bとaとの比率をLiFの残留量の指標とすることができる。

【0034】ここで、b/aで表されるLiFのミラー指数（111）のピーク積分強度と一般式 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ で表される化合物のミラー指数（220）のピーク積分強度との比が、0より大きく、3以下の範囲であることが好ましい。

【0035】b/aが0である場合、正極材料中にLiFが残留していないことを示す。一方、b/aが3を超える場合、すなわち、正極材料中に残留するLiFの残留量が多い場合、正極材料の単位重量あたりに残留するLiFの重量が増すため、充放電容量が低下する虞がある。また、スピネルマンガン複合酸化物の構造中に、Fが固溶限界を過剰に越えて固溶しているため、リチウムマンガン複合酸化物の結晶構造が壊れ、室温以上の環境下で使用すると充放電容量が減少する虞がある。

【0036】したがって、b/aが、0より大きく、3以下の範囲である正極材料を用いることにより、非水電解液二次電池1では、所望の充放電容量が実現され、室温以上の環境下で使用されても非常に良好な電池特性が維持される。

【0037】正極活物質層に含有される接着剤としては、この種の非水電解液二次電池において正極活物質層

の接着剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0038】正極缶3は、正極2を収容するものであり、また、非水電解液二次電池1の外部正極となる。

【0039】負極4は、負極活性物質としてリチウムをドープ/脱ドープすることが可能な材料等と、接着剤とを含有する負極活性物質層が、例えばニッケル箔からなる負極集電体上に形成されてなる。この場合、非水電解液二次電池1は、リチウムイオンのドープ/脱ドープを利用したリチウムイオン二次電池となる。

【0040】リチウムをドープ/脱ドープすることが可能な材料としては、難黒鉛化炭素系や黒鉛系の炭素材料が使用できる。また、ポリアセチレン、ポリピロール等のポリマーを使用することも可能である。

【0041】負極活性物質層に含有される接着剤としては、この種の非水電解液二次電池において負極活性物質層の接着剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0042】また、負極4は、負極活性物質としてリチウム金属や、例えばリチウム-アルミニウム合金等のリチウム合金を含有するものであってもよい。この場合、非水電解液二次電池1は、Liの溶解・析出を利用した金属リチウム二次電池となる。

【0043】負極缶5は、負極4を収容するものであり、また、非水電解液二次電池の外部負極となる。

【0044】非水電解質としては、非水溶媒に電解質塩を溶解して調製されてなる液状の非水電解質、いわゆる非水電解液を使用する。

【0045】非水溶媒としては、例えば炭酸プロピレンや炭酸エチレン等の環状炭酸エステル、炭酸ジエチルや炭酸ジメチル等の鎖状炭酸エステル、プロピオン酸メチルや酪酸メチル等のカルボン酸エステル、γ-ブチロラクトンやスルホラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類などが使用できる。これら非水溶媒は1種類のみを単独で使用してもよく、複数種を混合して使用してもよい。

【0046】電解質塩としては、例えばLiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>S O<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiSiF<sub>6</sub>等が使用できる。

【0047】セパレータ6としては、ポリエチレンやポリプロピレン等のオレフィン系ポリマー材料からなる微孔性シートが使用できる。

【0048】絶縁ガスケット7は、負極缶5に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガスケット7は、負極缶5及び正極缶3内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0049】上述のように構成される非水電解液二次電池1を製造するに際し、まず、正極材料を以下の製造方

法に従い調製する。

【0050】まず、Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>4-z</sub>F<sub>z</sub>の原材料であるLiFやMn原料、Li原料等を混合する混合工程を行う。

【0051】ついで、混合工程において混合された原材料を焼成する焼成工程を行う。焼成工程において原材料を焼成する焼成温度は、842℃以上、900℃以下であることが好ましい。焼成温度が842℃未満である場合、LiFの融点は842℃であるため、FとOとの置換が十分に行われない虞がある。また、LiFが融剤として機能せず、粒子成長を促進させる効果が得られない虞がある。一方、焼成温度が900℃を超える場合、合成されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、室温以上の環境下での正極性能劣化の改善が不充分なものとなる虞がある。したがって、原材料を焼成する焼成温度を842℃以上、900℃以下とすることにより、FとOとの置換が十分におこなわれるとともに、LiFが融剤として機能し、粒子成長を促進させる作用を得ることができる。

【0052】以上の混合工程および焼成工程工程を経て、Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>4-z</sub>F<sub>z</sub>と、この化合物の原材料の1種であるLiFとを含有する正極材料を得る。

【0053】ついで、この正極材料を含有する正極2を作製する。正極2の作製では、まず、正極材料と接着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。ついで、得られた正極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して正極活性物質層を形成することで、正極2を得る。

【0054】ついで、負極4を作製する。負極4の作製では、まず、負極活性物質と接着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。ついで、得られた負極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活性物質層を形成することにより、負極4を得る。なお、負極活性物質として金属リチウムを用いる場合、金属リチウムをそのまま負極4として用いることもできる。

【0055】ついで、電解質塩を非水溶媒中に溶解し、非水電解液を調製する。

【0056】上述のようにして作製した負極4を負極缶5に収容し、正極2を正極缶3に収容し、負極4と正極2との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ6を配した後、負極缶5及び正極缶3内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケット7を介して負極缶5と正極缶3とをかじめて固定することにより、コイン型の非水電解液二次電池1が完成する。

【0057】以上のようにして製造される非水電解液電池1では、一般式Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>4-z</sub>F<sub>z</sub>(但し、式中、0 < x ≤ 0.15であり、0 < y ≤ 0.3であり、0 < z ≤ 0.3であり、Mは、MgやAl、Co、Ni、Fe、Crのうち少なくとも1

種類以上の金属元素である。) で表される化合物と、この化合物の原材料の1種であるLiFとを含有する正極材料を用いている。

【0058】この正極材料では、正極活性物質、すなわち  $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}MyO_{4-z}F_z$  は、Mnの一部がMで置換され、且つOの一部がFで置換され、これらの置換量が最適範囲とされているので、Mnの一部がMで置換されているが、Oの一部がFで置換されていない従来のリチウムマンガン複合酸化物と比較して、化合物全体の電気的中性を保つために、Mn量全体に対する  $Mn^{3+}$  量の割合が増加しており、結晶構造として安定なスピネル型構造を有している。また、  $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}MyO_{4-z}F_z$  の合成後において未固溶のため正極材料中に残留しているLiFは、充放電反応に伴う正極活性物質の劣化を抑制している。

【0059】したがって、この正極材料を含有する正極を備える非水電解質電池1は、高い充放電容量を有し、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性を有する。

【0060】なお、非水電解液二次電池1の形状は特に限定されず、円筒型や角型、コイン型、ボタン型等のいずれも可能であり、また、小型、大型等、任意のサイズとしてもよく、薄型としてもよい。

【0061】また、上述では、非水電解質として、液状のいわゆる非水電解液を使用した非水電解液二次電池1について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、固体電解質(溶媒を全く含まない完全固体電解質を含む。)や、電解質塩を非水溶媒に溶解した溶液を高分子マトリックス中に保持させたゲル状電解質を使用することも可能である。

【0062】これら固体電解質やゲル状電解質を構成する高分子材料としては、シリコンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリフオスファゼン変性ポリマー、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、及びこれらの複合ポリマーや架橋ポリマー、変性ポリマー等が使用できる。さらに、フッ素系ポリマーとして、ポリ(ビニリデンフルオロライド)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-*c*o-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-*c*o-テトラフルオロエチレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-*c*o-トリフルオロエチレン)及びこれらの混合物が使用できる。

【0063】なお、非水電解質として固体電解質またはゲル状電解質を使用する場合、セパレーターを必ずしも設けなくともよく、これら固体電解質またはゲル状電解質がセパレーターの代わりになる。

#### 【0064】

【実施例】以下、本発明について、具体的な実験結果に基づいて詳細に説明する。なお、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0065】<実験1>実験1では、Mnの一部がCrで置換されているリチウムマンガン複合酸化物を含有する正極材料を複数調製し、これらの正極材料を用いた非水電解液二次電池を作製して電池特性を評価した。

#### 【0066】サンプル1

【正極の作製】まず、正極材料の原材料として、炭酸リチウム( $Li_2CO_3$ )粉末、炭酸マンガン( $MnCO_3$ )粉末、酸化クロム( $Cr_2O_3$ )粉末及びフッ化リチウム(LiF)粉末を、めのう乳鉢を用いて混合して混合粉末とした。なお、これら原材料の配合比は、元素比率で  $Li$ (炭酸リチウム起源) / Mn / Cr / LiF = 0.960 / 1.840 / 0.150 / 0.050 なる割合とされている。ついで、この混合粉末を、常圧の空气中において電気炉を用いて焼成温度850℃で焼成し、LiFが固溶しているリチウムマンガン複合酸化物とLiFとを含有する焼成物を得た。

【0067】このようにして得られた焼成物を粉末X線回折により解析したところ、ISDDカードの35-782に記載されている  $LiMn_2O_4$ 、および4-857に記載されている  $LiF$  とほぼ一致した。

【0068】上述のようにして合成した正極材料を80重量部と、導電材としてグラファイトを15重量部と、接着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量部とを混合し、さらにN-メチル-2-ピロリドンを滴下して混練した後、この混合物を乾燥させて粉碎し、正極合剤粉末を得た。そして、この正極合剤粉末をアルミニウムッシュと共に加圧成型することで、外径15.5mmである正極を得た。

【0069】【負極の作製】金属リチウムを、正極と略同形に打ち抜いて負極とした。

【0070】【非水電解液の調製】炭酸プロピレン50容量%と、炭酸ジメチルを50容量%とを混合した混合溶媒中に、電解質塩として  $LiPF_6$  を濃度1.0mol/lとして溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0071】上述のようにして作製した正極、負極及び非水電解液を用いて、コイン型の非水電解液二次電池を以下に示すようにして作製した。

【0072】まず、負極をステンレスからなる負極缶に収容し、負極缶に非水電解液を注入した後、負極上に、微多孔性ポリプロレン製で厚み50μmであるセパレーターを配した。ついで、セパレーター上に正極を配して非水電解液を注入した後に、アルミニウム、ステンレス及びニッケルからなる3層構造を備える正極缶を、ポリプロピレン製の封口ガスケットを介して負極缶とかじめて固定することにより、外径20mm、高さ1.6mmコイン型の非水電解液二次電池を得た。

#### 【0073】サンプル2

正極材料を合成する際、原材料の配合比を、元素比率で  $Li$ (炭酸リチウム起源) / Mn / Cr / LiF = 0.

910/1. 840/0. 150/0. 100なる割合とすること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0074】サンプル3

正極材料を合成する際、原材料の配合比を、元素比率でLi(炭酸リチウム起源)/Mn/Cr/LiF=0.885/1.840/0.150/0.125なる割合とすること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0075】サンプル4

正極材料を合成する際、原材料の配合比を、元素比率でLi(炭酸リチウム起源)/Mn/Cr/LiF=0.840/1.785/0.075/0.300なる割合とすること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0076】サンプル5

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末および酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率でLi(炭酸リチウム起源)/Mn/Cr=1.010/1.840/0.150なる割合とすること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0077】サンプル6

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末および酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率でLi(炭酸リチウム起源)/Mn/Cr=0.960/1.840/0.150なる割合として焼成したのちに、LiFをモル比率で0.05加えること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0078】サンプル7

正極材料を合成する際、原材料の配合比を、元素比率でLi(炭酸リチウム起源)/Mn/Cr/LiF=0.860/1.840/0.150/0.150なる割合とすること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0079】サンプル8

正極材料を合成する際、原材料の配合比を、元素比率でLi(炭酸リチウム起源)/Mn/Cr/LiF=0.790/1.785/0.075/0.350なる割合とすること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0080】サンプル9

正極材料を合成する際、原材料の混合粉末を焼成する焼成温度を800°Cとすること以外はサンプル2と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

【0081】ここで、上述のようにして調製したサンプル1～サンプル9の正極材料に対してX線回折を行い、LiFが固溶しているリチウムマンガン複合酸化物のミラー指数(220)のX線回折によるピーク積分強度と、LiFが固溶しているリチウムマンガン複合酸化物の原材料の1種として用いるLiFのミラー指数(111)のX線回折によるピーク積分強度とを測定した。

【0082】このX線回折には、測定装置としてX線回折装置(RINT2000型:理学製)を用い、回折角2θとして0°から90°の範囲を毎秒0.02°ずつステップスキャンすることにより、正極材料のX線回折パターンを測定した。なお、測定の際にはターゲットが銅(CuK $\alpha$ 線)の管球とモノクロメーターを使用した。

【0083】そして、LiFが固溶しているリチウムマンガン複合酸化物のミラー指数(220)のピーク積分強度をaとし、LiFのミラー指数(111)のピーク積分強度をbとするとき、b/aで表されるLiFのミラー指数(111)のピーク積分強度と一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ で表される化合物のミラー指数(220)のピーク積分強度との比を求めた。

【0084】以上の測定結果と、元素比率で示す正極材料の原材料の配合比、正極材料を合成する際の焼成温度およびLiFの添加のタイミングとを合わせて表1に示す。

#### 【0085】

##### 【表1】

	Li(炭酸リチウム起源)	Mn	M	LiF	LiFの添加	焼成温度(°C)	b/a
サンプル1	0.960	1.840	0.150	0.050	焼成前	850	0.5
サンプル2	0.910	1.840	0.150	0.100	焼成前	850	2.2
サンプル3	0.885	1.840	0.150	0.125	焼成前	850	3.0
サンプル4	0.840	1.785	0.075	0.300	焼成前	850	1.3
サンプル5	1.010	1.840	0.150	0	-	850	0
サンプル6	0.960	1.840	0.150	0.050	焼成後	850	1.1
サンプル7	0.860	1.840	0.150	0.150	焼成前	850	5.3
サンプル8	0.790	1.785	0.075	0.350	焼成前	850	4.1
サンプル9	0.810	1.840	0.150	0.100	焼成前	800	2.8

【0086】つぎに、サンプル1～サンプル9の非水電解液二次電池に対して、以下に示す充放電試験を行い、電池特性を評価した。

【0087】【充放電試験】23°Cの温度環境下におい

て、まず、電流密度0.27mA/cm<sup>2</sup>として終止電圧4.2Vまで充電し、引き続き満充電まで4.2V定電圧充電を行う定電流定電圧充電を行い、初回充電容量を測定した。ついで、終止電圧を3.0Vとして放電さ

せ、初回放電容量を測定した。

【0088】次に、60℃という常温以上の温度環境下において、上記定電流定電圧充電および放電を行い、60℃環境下における初回放電容量を測定した。ついで、この定電流定電圧充電を1サイクルとして、充電を10サイクル繰り返し、10サイクル後における放電容量を測定した。そして、60℃環境下における初回放電容量に対する60℃環境下における10サイクル後の放電容量の割合を求め、この比率を60℃環境下における容量維持率とした。そして、60℃環境下における容量維持率の結果から、室温以上の環境下における電池特性を評価した。

【0089】以上の測定結果を表2に示す。なお、これらコイン型の非水電解液二次電池において、初回放電容量が110mA/h以上であり、且つ60℃環境下における容量維持率が70%以上であるものを、実用可能な電池として評価した。

#### 【0090】

【表2】

	初回充電容量 (mAh/g)	初回放電容量 (mAh/g)	60℃環境下での容量維持率(%)
サンプル1	124	118	97
サンプル2	121	113	88
サンプル3	119	111	80
サンプル4	121	113	87
サンプル5	121	114	68
サンプル6	126	118	60
サンプル7	113	106	62
サンプル8	110	103	48
サンプル9	128	120	58

【0091】表2より、サンプル1～サンプル4の非水電解液二次電池では、初回放電容量が110mA/hを超えており、60℃環境下における容量維持率が70%以上であることがわかる。

【0092】ここで、サンプル3の正極材料およびサンプル5の正極材料の、X線回折スペクトルを図2に示す。

【0093】サンプル3の正極材料のX線回折スペクトルには、30.6±1°に表れるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物のミラー指数(220)のピークと、38.7±1°に表れるLiFのミラー指数(111)のピークとが表れている。このスペクトルからも、サンプル3の正極材料には、LiFが固溶しているリチウムマンガン複合酸化物と、焼成後に残留しているLiFとが含有されていることがわかる。

【0094】これに対し、サンプル5の正極材料のX線回折スペクトルには、30.6±1°に表れるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物のミラー指数(220)のピークは確認できるが、LiFのミラー指数(111)のピークは無いことがわかる。

【0095】図2に示すX線回折スペクトルからも明らかなように、LiFが含有されていない正極材料、すなわちb/aが0である正極材料を用いたサンプル5の非水電解液二次電池は、初回放電容量は高いものの、60℃環境下における容量維持率が悪く、実用的でない。

【0096】したがって、 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}C_{r_y}O_{4-z}F_z$ と、この化合物の原材料の1種であるLiFとを含有する正極材料を用いることにより、非水電解液二次電池は、高い充放電容量を有し、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性を有することがわかる。

【0097】また、Li原料やMn原料等のリチウムマンガン複合酸化物の原材料を焼成した後に、LiFを添加した正極材料を用いたサンプル6の非水電解液二次電池では、初回放電容量は高いものの、60℃環境下における容量維持率が悪い。したがって、非水電解液二次電池においては、Li原料やMn原料とともにLiFを混合した後に焼成して得られる、LiFが固溶しているリチウムマンガン複合酸化物を含有する正極材料を用いることにより、室温以上の環境下で使用されても非常に良好な電池特性を維持できることがわかる。

【0098】また、b/aが3を超えている正極材料を用いているサンプル7の非水電解液二次電池では、焼成後に正極材料中に残留するLiFの残留量が多いため、所望の初回放電容量を満たしておらず、60℃環境下における容量維持率も低いことがわかる。したがって、b/aが0より大きく、3以下の範囲であることにより、所望の充放電容量を有し、良好な電池特性を有する非水電解液二次電池が実現されることがわかる。

【0099】また、サンプル8の非水電解液二次電池は、初期充放電容量が悪く、特に60℃環境下における容量維持率の低下が著しい。サンプル8の正極材料において、原材料の配合比から単純にリチウムマンガン複合酸化物の組成を計算すると、Fの置換量(z)が0.3を越えている。このように、スピネルマンガン複合酸化物の構造中にFが固溶限界を過剰に越えて固溶していると、スピネル構造が大きく歪み、リチウムマンガン複合酸化物の結晶構造が壊れてしまい、室温以上の環境下で使用すると充放電容量が減少してしまう。したがって、Fの置換量(z)が $0 < z \leq 0.3$ の範囲であるリチウムマンガン複合酸化物を含有する正極材料を用いることにより、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性を維持できる非水電解液二次電池が実現されることがわかる。

【0100】また、サンプル9の非水電解液二次電池は、サンプル2の非水電解液二次電池と比較して、初回放電容量は高いものの、60℃環境下での容量維持率が悪く、実用的でない。正極材料に含有されるリチウムマンガン複合酸化物において、LiFを固溶させ、FによるOの置換を十分におこなうためには、LiFの融点で

ある842℃以上に加熱する必要がある。しかし、サンプル9の正極材料を調製する際には、焼成温度を800℃としたため、LiFが融剤として機能していないと考えられる。したがって、正極材料を調製する際、LiFを含有する原材料の焼成温度を850℃以上とすることにより、リチウムマンガン複合酸化物との間に緻密な接触界面が形成されて、正極活性物質の劣化が抑制されることがわかる。

**【0101】<実験2>実験2では、Mnの一部をC、Ni、Fe、AlまたはMgで置換されているリチウムマンガン複合酸化物を含有する正極材料を複数調製し、これらの正極材料を用いた非水電解液二次電池を作製して電池特性を評価した。**

#### **【0102】サンプル10**

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末、酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )粉末及びフッ化リチウム(LiF)粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Co}/\text{LiF}=0.910/1.840/0.150/0.10$ なる割合とすること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### **【0103】サンプル11**

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末、水酸化ニッケル( $\text{Ni(OH)}_2$ )粉末及びフッ化リチウム(LiF)粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Ni}/\text{LiF}=0.810/1.890/0.100/0.200$ なる割合とすること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### **【0104】サンプル12**

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末、オキシ水酸化鉄( $\text{FeOOH}$ )粉末及びフッ化リチウム粉末(LiF)を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Fe}/\text{LiF}=0.910/1.840/0.150/0.10$ なる割合とすること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### **【0105】サンプル13**

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末、水酸化アルミニウム( $\text{Al(OH)}_3$ )粉末及びフッ化リチウム(LiF)粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Al}/\text{LiF}=0.910/1.840/0.150/0.100$ なる割合とすること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### **【0106】サンプル14**

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末、酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )粉末及びフッ化リチウム(LiF)粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Mg}/\text{LiF}=0.810/1.890/0.100/0.200$ なる割合とすること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### **【0107】サンプル15**

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末および酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Co}=1.010/1.840/0.150$ なる割合とすること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### **【0108】サンプル16**

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末および水酸化ニッケル( $\text{Ni(OH)}_2$ )粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Ni}=1.010/1.890/0.100$ なる割合とすること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### **【0109】サンプル17**

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末及びオキシ水酸化鉄( $\text{FeOOH}$ )粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Fe}=1.010/1.840/0.150$ なる割合とすること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### **【0110】サンプル18**

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末及び水酸化アルミニウム( $\text{Al(OH)}_3$ )粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Al}=1.010/1.840/0.150$ なる割合とすること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### **【0111】サンプル19**

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末及び酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Mg}=1.010/1.890/0.100$ なる割合とすること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

**【0112】**ここで、サンプル10～サンプル19の正極材料に対して、実験1と同様にしてX線回折を行い、

$b/a$  を求めた。この測定結果と、元素比率で示す正極材料の原材料の配合比、正極材料を合成する際の焼成温度およびLiFの添加のタイミングとを合わせて表3に

示す。

【0113】  
【表3】

	Li(皮膜リチウム起過)	Mn	M	LiF	LiFの 添加	焼成温度 (°C)	b/a
サンプル10	0.910	1.840	0.150	0.100	焼成前	850	2.4
サンプル11	0.810	1.890	0.100	0.200	焼成前	850	2.3
サンプル12	0.910	1.840	0.150	0.100	焼成前	850	1.8
サンプル13	0.910	1.840	0.150	0.100	焼成前	850	2.0
サンプル14	0.810	1.890	0.100	0.200	焼成前	850	1.9
サンプル15	1.010	1.840	0.150	0	-	850	0
サンプル16	1.010	1.890	0.100	0	-	850	0
サンプル17	1.010	1.840	0.150	0	-	850	0
サンプル18	1.010	1.840	0.150	0	-	850	0
サンプル19	1.010	1.890	0.100	0	-	850	0

【0114】また、サンプル10～サンプル19の非水電解液二次電池に対して、実験1と同様にして充放電試験を行い、電池特性を評価した。

【0115】以上の測定結果を表4に示す。

【0116】

【表4】

	初回充電容量 (mAh/g)	初回放電容量 (mAh/g)	60°C環境下 での容量 維持率(%)
サンプル10	123	115	86
サンプル11	118	110	79
サンプル12	124	116	72
サンプル13	120	112	81
サンプル14	120	112	82
サンプル15	121	113	65
サンプル16	113	106	63
サンプル17	120	112	61
サンプル18	121	113	65
サンプル19	116	109	64

【0117】表4より、サンプル10～サンプル14の非水電解液二次電池では、初回放電容量が110mA/hを超えており、60°C環境下における容量維持率が70%以上であることがわかる。

【0118】これに対して、LiFが含有されていない正極材料、すなわち $b/a$ が0である正極材料を用いたサンプル15～サンプル19の非水電解液二次電池は、初回放電容量は高いものの、60°C環境下における容量維持率が悪く、実用的でない。

【0119】したがって、 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ （但し、式中、 $0 < x \leq 0.15$ であり、 $0 < y \leq 0.3$ であり、 $0 < z \leq 0.3$ であり、Mは、MgやAl、Co、Ni、Fe、Crのうち少なくとも1種類以上の金属元素である。）と、この化合物の原材料の1種であるLiFとを含有する正極材料を用いることにより、非水電解質二次電池は、高い充放電容量を有し、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性を有することがわかる。

【0120】

【発明の効果】以上の説明から明らかのように、本発明

に係る正極材料は、一般式 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ （但し、式中、 $0 < x \leq 0.15$ であり、 $0 < y \leq 0.3$ であり、 $0 < z \leq 0.3$ であり、Mは、MgやAl、Co、Ni、Fe、Crのうち少なくとも1種類以上の金属元素である。）で表される化合物と、この化合物の原材料の1種であるLiFとを含有している。

【0121】上記 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ は、電気的中性を保つためにMn量全体に対する $Mn^{3+}$ 量の割合が増加しているとともに、結晶構造が安定化している。また、焼成後においても正極材料中に残留しているLiFが充放電反応に伴う正極活性物質の劣化を抑制している。したがって、この正極材料によれば、高い充放電容量を有するとともに、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性が維持される非水電解質電池が実現される。

【0122】また、本発明に係る非水電解質電池は、正極材料を含有する正極と、リチウム金属、リチウム合金、又はリチウムをドープ／脱ドープすることが可能な材料を含有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池において、正極材料は、一般式 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ （但し、式中、 $0 < x \leq 0.15$ であり、 $0 < y \leq 0.3$ であり、 $0 < z \leq 0.3$ であり、Mは、MgやAl、Co、Ni、Fe、Crのうち少なくとも1種類以上の金属元素である。）で表される化合物と、この化合物の原材料の1種であるLiFとを含有する。

【0123】従って、上述した正極材料を用いてなる非水電解質電池は、高い充放電容量を有し、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性を維持できる。

【図面の簡単な説明】

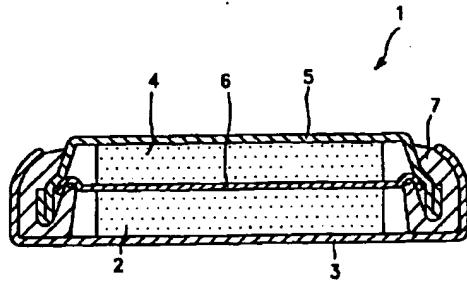
【図1】本発明を適用した非水電解液二次電池の一例を示す断面図である。

【図2】サンプル3およびサンプル5の正極材料のX線回折スペクトルを示す特性図である。

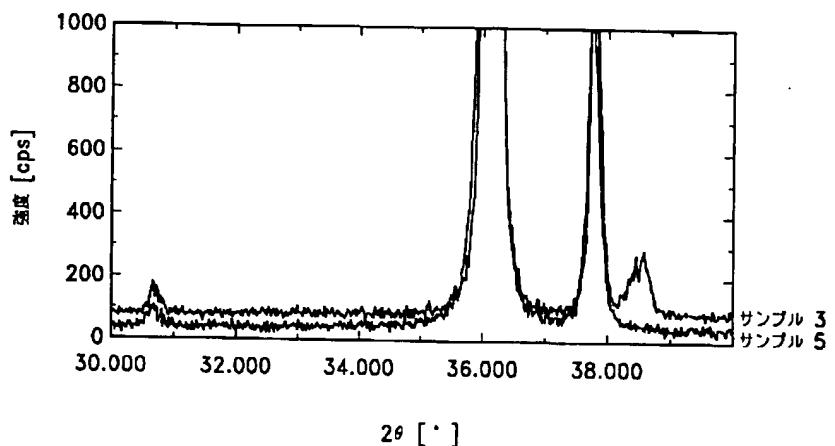
【符号の説明】

1 非水電解液二次電池、2 正極、4 負極

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72) 発明者 福嶋 弦

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
一株式会社内

(72) 発明者 細谷 守

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
一株式会社内

(72) 発明者 寺嶋 英樹

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
一株式会社内

(72) 発明者 大沼 宏子

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
一株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AL06 AL12 AM03

AM05 AM07 BJ03 BJ16 DJ16

DJ17 HJ02 HJ13

5H050 AA02 AA08 BA17 CA09 CB07

CB12 FA17 FA19 HA02 HA13

**Bibliographic Fields****Document Identity**

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開2002-184404(P2002-184404A)	Japan Unexamined Patent Publication 2002 - 184404 (P2002 - 184404A )
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成14年6月28日(2002. 6. 28)	Heisei 14 year June 28 day (2002.6 . 28)

**Public Availability**

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成14年6月28日(2002. 6. 28)	Heisei 14 year June 28 day (2002.6 . 28)

**Technical**

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
正極材料および非水電解質電池	ANODE MATERIAL AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY
(51)【国際特許分類第7版】	(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
H01M 4/58	H01M 4/58
4/02	4/02
10/40	10/40
【FI】	[FI]
H01M 4/58	H01M 4/58
4/02 C	4/02 C
10/40 Z	10/40 Z
【請求項の数】	[Number of Claims]
6	6
【出願形態】	[Form of Application]
OL	OL
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
11	11
【テーマコード(参考)】	[Theme Code (For Reference)]
SH0295H050	5 H0295H050
【Fターム(参考)】	[F Term (For Reference)]
SH029 AJ03 AK03 AL06 AL12 AM03 AM05	5 H029 AJ03 AK03 AL06 AL12 AM03 AM05 AM07 BJ03

AM07 BJ03 BJ16 DJ16 DJ17 HJ02 HJ13 SH050  
 AA02 AA08 BA17 CA09 CB07 CB12 FA17  
 FA19 HA02 HA13

BJ16 DJ16 DJ17 HJ02 HJ13 SH050 AA02 AA08 BA 17  
 CA09 CB07 CB12 FA17 FA19 HA02 HA13

**Filing****【審査請求】**

未請求

[Request for Examination]

Unrequested

**(21)【出願番号】**

特願2000-382876(P2000-382876)

(21) [Application Number]

Japan Patent Application 2000 - 382876 (P2000 - 382876 )

**(22)【出願日】**

平成12年12月15日(2000. 12. 15)

(22) [Application Date]

2000 December 15 days (2000.12 . 15)

**Parties****Applicants****(71)【出願人】**

(71) [Applicant]

**【識別番号】**

[Identification Number]

000002185

000002185

**【氏名又は名称】**

[Name]

ソニー株式会社

SONY CORPORATION (DB 69-055-3649 )

**【住所又は居所】**

[Address]

東京都品川区北品川6丁目7番35号

Tokyo Prefecture Shinagawa-ku Kitashinagawa 6-7-35

**Inventors****(72)【発明者】**

(72) [Inventor]

**【氏名】**

[Name]

高橋 公雄

Takahashi Kimio

**【住所又は居所】**

[Address]

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

Inside of Tokyo Prefecture Shinagawa-ku Kitashinagawa 6-7-35 Sony Corporation (DB 69-055-3649 )

**(72)【発明者】**

(72) [Inventor]

**【氏名】**

[Name]

酒井 秀樹

Sakai Hideki

**【住所又は居所】**

[Address]

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

Inside of Tokyo Prefecture Shinagawa-ku Kitashinagawa 6-7-35 Sony Corporation (DB 69-055-3649 )

**(72)【発明者】**

(72) [Inventor]

**【氏名】**

[Name]

福嶋 弦

Fukushima crescent

**【住所又は居所】**

[Address]

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

細谷 守

【住所又は居所】

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

寺嶋 英樹

【住所又は居所】

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

大沼 宏子

【住所又は居所】

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

#### Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】

小池 晃（外2名）

#### Abstract

(57)【要約】

【課題】

高い充放電容量を有し、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性を維持する。

【解決手段】

正極材料を含有する正極2と、リチウム金属、リチウム合金、又はリチウムをドープ/脱ドープすることが可能な材料を含有する負極4と、非水電解質とを備える非水電解質電池1において、正極材料は、一般式  $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$  (ただし、

Inside of Tokyo Prefecture Shinagawa-ku Kitashinagawa  
6-7-35 Sony Corporation (DB 69-055-3649 )

(72) [Inventor]

[Name]

Hosoya Mori

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Shinagawa-ku Kitashinagawa  
6-7-35 Sony Corporation (DB 69-055-3649 )

(72) [Inventor]

[Name]

Terashima Hideki

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Shinagawa-ku Kitashinagawa  
6-7-35 Sony Corporation (DB 69-055-3649 )

(72) [Inventor]

[Name]

Onuma Hiroko

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Shinagawa-ku Kitashinagawa  
6-7-35 Sony Corporation (DB 69-055-3649 )

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100067736

[Patent Attorney]

[Name]

Koike Akira (2 others )

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

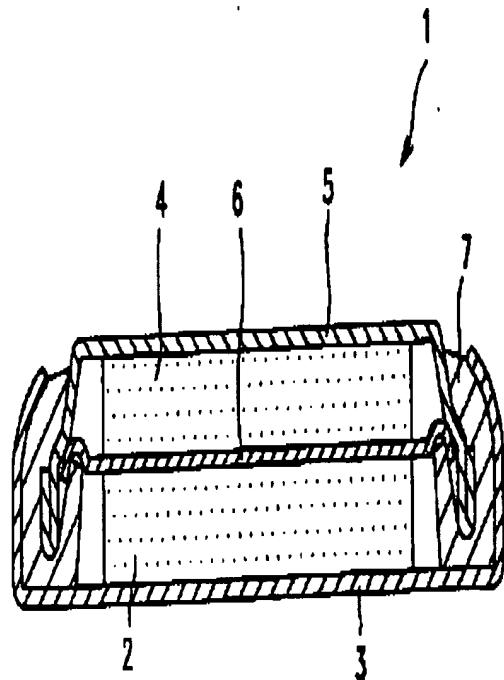
It possesses high charge-discharge capacity, is used under environment of room temperature or higher and maintains satisfactory battery property.

[Means to Solve the Problems]

anode material contains LiF which is 1 kind of raw material of the compound and this compound which are displayed with General Formula  $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$  (However, in Formula, with  $0 < x \leq 0.15$ , with  $0 < y \leq 0.3$ , with  $0 < z \leq 0.3$ , M is metal element of inside at least 1 kind of Mg

式中、 $0 < x \leq 0.15$  であり、 $0 < y \leq 0.3$  であり、 $0 >>$ )

and Al、Co、Ni、Fe、Cr.) makes feature in nonaqueous electrolyte battery 1 which has negative electrode 4 and nonaqueous electrolyte which the doped/undoped do positive electrode 2 and lithium metal、lithium alloy、or lithium which contain anode material and contain possible material.)  
 >>>)



## Claims

### 【特許請求の範囲】

#### 【請求項 1】

一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ (但し、式中、 $0 < x \leq 0.15$  であり、 $0 < y \leq 0.3$  であり、 $0 >>$ )

#### 【請求項 2】

上記一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  で表される化合物のミラー指数(220)の X 線回折によるピーク積分強度を  $a$  とし、この化合物の原材料の 1 種として用いる LiF のミラー指数(111)の X 線回折によるピーク積分強度を  $b$  とするとき、

$b/a$  で表される LiF のミラー指数(111)のピーク積

### [Claim(s)]

#### [Claim 1]

LiF which is 1 kind of raw material of compound and this compound which are displayed with General Formula  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  (However, in Formula, with  $0 < x \leq 0.15$ , with  $0 < y \leq 0.3$ , with  $0 < z \leq 0.3$ , M is metal element of inside at least 1 kind of Mg and Al、Co、Ni、Fe、Cr.) is contained anode material.)>>>) which is made feature

#### [Claim 2]

When designating peak integrated amplitude as  $b$  with X-ray diffraction of mirror exponential (111) of LiF which designates peak integrated amplitude as  $a$  with X-ray diffraction of mirror exponential (220) of compound which is displayed with above-mentioned General Formula  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  it uses as 1 kind of the raw material of this compound,

Ratio with peak integrated amplitude of mirror exponential

分強度と一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  で表される化合物のミラー指數(220)のピーク積分強度との比が、0より大きく、3以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の正極材料。

### 【請求項3】

上記MがCrであることを特徴とする請求項1記載の正極材料。

### 【請求項4】

正極材料を含有する正極と、リチウム金属、リチウム合金、又はリチウムをドープ/脱ドープすることが可能な材料を含有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池において、

上記正極材料は、一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ (但し、式中、 $0 < x \leq 0.15$  であり、 $0 < y \leq 0.3$  であり、 $0 > z$ )

### 【請求項5】

上記正極材料において、上記一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  で表される化合物のミラー指數(220)のX線回折によるピーク積分強度をaとし、この化合物の原材料の1種として用いるLiFのミラー指數(111)のX線回折によるピーク積分強度をbとするとき、

$b/a$ で表されるLiFのミラー指數(111)のピーク積分強度と一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  で表される化合物のミラー指數(220)のピーク積分強度との比が、0より大きく、3以下の範囲であることを特徴とする請求項4記載の非水電解質電池。

### 【請求項6】

上記MがCrであることを特徴とする請求項4記載の非水電解質電池。

### Specification

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、正極材料およびこれを用いた非水電解質電池に関する。

(111) of LiF which is displayed with b/a and peak integrated amplitude of mirror exponential (220) of compound which is displayed with General Formula  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , is larger than 0, it is range of 3 or less and anode material, which is stated in Claim 1 which is made feature

#### [Claim 3]

Above-mentioned M is Cr and anode material, which is stated in Claim 1 which is made feature

#### [Claim 4]

In nonaqueous electrolyte battery which has negative electrode and nonaqueous electrolyte which doped/undoped do the positive electrode and lithium metal, lithium alloy, or lithium which contain anode material and contain possible material,

Above-mentioned anode material contains LiF which is 1 kind of the raw material of compound and this compound which are displayed with General Formula  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  (However, in Formula, with  $0 < x \leq 0.15$ , with  $0 < y \leq 0.3$ , with  $0 < z \leq 0.3$ , M is metal element of inside at least 1 kind of Mg and Al, Co, Ni, Fe, Cr.) nonaqueous electrolyte battery. )>>>) which is made feature

#### [Claim 5]

In above-mentioned anode material, when designating peak integrated amplitude as b with X-ray diffraction of mirror exponential (111) of LiF which designates peak integrated amplitude as a with X-ray diffraction of mirror exponential (220) of compound which is displayed with the above-mentioned General Formula  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  it uses as 1 kind of raw material of this compound,

Ratio with peak integrated amplitude of mirror exponential (111) of LiF which is displayed with b/a and peak integrated amplitude of mirror exponential (220) of compound which is displayed with General Formula  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , is larger than 0, it is range of 3 or less and nonaqueous electrolyte battery, which is stated in Claim 4 which is made feature

#### [Claim 6]

Above-mentioned M is Cr and nonaqueous electrolyte battery, which is stated in Claim 4 which is made feature

#### 【Description of the Invention】

##### 【0001】

#### 【Technological Field of Invention】

This invention regards anode material and nonaqueous electrolyte battery which uses this.

【0002】

## 【従来の技術】

近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、かつ経済的に使用できる電源として、繰り返して充放電が可能な二次電池の研究が進められている。

代表的な二次電池としては、鉛蓄電池やアルカリ蓄電池、非水電解質二次電池等が知られている。

【0003】

上述したような二次電池の中でも特に、非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有している。

【0004】

リチウムイオン二次電池は、少なくともリチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な活物質を有する正極および負極と、非水電解質とから構成されている。

リチウムイオン二次電池の放電反応は、負極ではリチウムイオンが非水電解質に溶出し、正極では活物質の層間等にリチウムイオンが取り込まれることにより進行する。

逆に、充電反応が進行する場合、上記放電反応と逆の反応が進行し、正極においてはリチウムイオンが脱離する。

すなわち、負極からのリチウムイオンが正極活物質の層間等に出入りする反応を繰り返すことにより、充放電反応が繰り返されている。

【0005】

現在、リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、高い放電電位と高いエネルギー密度とを備える  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  等が用いられている。

この正極活物質の原材料である Co は、資源的に希少であり、商業的に利用可能な鉱床が数少ない国に偏在しているため高価であり、価格変動が大きく、且つ将来的には供給不安の伴うものである。

このため、リチウムイオン二次電池の広範囲な普及を図るうえでは、より安価で、且つ資源的にも豊富な原材料を用いて作製可能であり、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  と同等またはそれ以上の性能を備えた

[0002]

## [Prior Art]

Recently, with rapid progress of various electronic equipment, lengthy conveniently, overagain research of secondary battery where charge-discharge is possible is advanced as power supply which at same time can be used for economical.

As representative secondary battery, lead storage battery and alkaline storage battery、nonaqueous electrolyte secondary battery etc are known.

[0003]

Especially, lithium ion secondary battery which is a nonaqueous electrolyte secondary battery has had high output、high energy density which benefit even in secondary battery an above-mentioned way.

[0004]

lithium ion secondary battery, at least is formed lithium ion from positive electrode and negative electrode and nonaqueous electrolyte which possess deviation from insertable active substance in reversible.

With negative electrode lithium ion liquates electrical discharge reaction of lithium ion secondary battery, in the nonaqueous electrolyte, advances with positive electrode due to fact that lithium ion is takenin to interlayer etc of active substance.

When conversely, charging reaction advances, reaction of opposite to theabove-mentioned electrical discharge reaction advances, lithium ion removal does regarding the positive electrode.

charge-discharge reaction repeatedly is lithium ion from namely, negative electrode by repeating thereaction which exiting and entering is done in interlayer etc of positive electrode active material.

[0005]

Presently, as positive electrode active material of lithium ion secondary battery, high discharge voltage  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  etcwhich has high energy density is used.

As for Co which is a raw material of this positive electrode active material, being rare in the resourcewise, because in commercial practical ore deposit maldistribution it has done in thenumber little country, with expensive , price fluctuation is large, at sametime it is something which supply anxiety accompanies in future .

Because of this, when assuring broad ranged spread of lithium ion secondary battery, fromwith inexpensive, at same time making use of abundant raw material beingproduction possible even in resourcewise, equality to  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  or the

正極活物質が求められている。

**[0006]**

このような正極活物質として、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  とほぼ同等な放電電位及びエネルギー密度を有する  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  や  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ( $x$  の値は充放電によって変化するが、通常、合成時では  $x \approx 1$  である。)等が提案されている。

**[0007]**

これらの原材料である Ni や Mn は、Co に比べて安価な材料である。

特に Mn は、Ni よりも更に安価な材料であり、資源的にも豊富であるうえに、マンガン乾電池やアルカリマンガン乾電池、リチウム一次電池等の材料として二酸化マンガンが大量に流通しているので、材料供給の面からも非常に不安の少ない材料である。

このような理由から、Mn を原料とする正極活物質の研究が、近年盛んに行われている。

**[0008]**

各種リチウム原料及びマンガン原料から合成されるリチウムとマンガンとの複合酸化物(以下、リチウムマンガン複合酸化物と称する。)としては、例えばスピネル型結晶構造を有し、一般式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ ( $x \approx 1, y \approx 2$ )で表される化合物等、種々の化合物が報告されている。

**[0009]**

例えば  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は、電気化学的に酸化することによりリチウムに対して 3V 以上の電位を示し、148mAh/g の理論充放電容量を有するリチウムマンガン複合酸化物である。

**[0010]**

**【発明が解決しようとする課題】**

しかし、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を正極活物質として用いた非水電解質電池では、充放電サイクルに伴う電池特性の劣化が大きいという問題がある。

そこで、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の Li と Mn とのモル比を僅かに変更したり、Li および Mn 以外の金属元素を結晶中に固溶させたりリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用い、充放電サイクルに伴う電池特性の劣化を防止することがなされて

positive electrode active material which has performance above that is sought.

**[0006]**

As this kind of positive electrode active material,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$   $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  and  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  (Value of x changes with charge-discharge , but usually, whensynthesizing it is a  $x \approx 1$ . ) etc which almost possess identical discharge voltage and energy density are proposed.

**[0007]**

Ni and Mn which are these raw material are inexpensive material incomparison with Co.

Especially because furthermore with inexpensive material , in addition to beingabundant even in resourcewise, manganese dioxide has circulated to large scale as manganese dry cell and alkali manganese dry cell、 lithium primary battery or other material as for Mn, in comparison with the Ni , it is a material where anxiety is very little even from the aspect of material supply.

From this kind of reason, research of positive electrode active material which designates the Mn as starting material is done, recently actively.

**[0008]**

It possesses for example spinel crystal structure composite oxide of lithium and manganese which are synthesized from various lithium starting material and manganese starting material (Below, it names lithium manganese composite oxide. ) as,, various compound such as compound which is displayed with General Formula  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$  ( $x \approx 1, y \approx 2$  ) is reported.

**[0009]**

It is a lithium manganese composite oxide where for example  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  shows electric potential of 3 V or greater by electrochemically oxidation doing vis-a-vis lithium, possesses theory charge-discharge capacity of 148 mAh/g.

**[0010]**

**【Problems to be Solved by the Invention】**

But, with nonaqueous electrolyte battery which uses  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as positive electrode active material, there is a problem that deterioration of battery property which accompanies charge-discharge cycle islarge.

Then, it modifies Li of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and mole ratio of Mn barely, metal element other than Li and Mn it uses lithium manganese composite oxide which solid solution is done in crystal as positive electrode active material, deterioration of battery property which accompanies charge-discharge cycle it is

いる。

#### 【0011】

ところで、近年、電気自動車用又はロードレベリング用の電源として、大型の非水電解質二次電池の開発が各方面で行われている。

電池が大型化するほど、充放電反応にともなう電池内部での発熱を無視できなくなり、電池周囲の環境温度が室温程度であっても、電池内部は室温以上となる可能性が増大する。

また、小型携帯機器用の電源として使用される比較的小型の非水電解質二次電池は、炎天下に放置された自動車の室内のような高温環境下で使用されることもある。

#### 【0012】

このため、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の Li と Mn とのモル比を僅かに変更したり、Li および Mn 以外の金属元素を結晶中に固溶させたりチウムマンガン複合酸化物を正極活性物質として用いた非水電解質二次電池には、室温以上の環境下で使用されても電池特性が劣化せず、良好な電池特性を維持できることが強く求められている。

更に、この非水電解質二次電池には、充放電容量の更なる向上の実現も強く求められている。

#### 【0013】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高い充放電容量を有し、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性を維持可能な正極材料、およびこの正極材料を含有する非水電解質電池を提供することを目的とする。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために、本発明に係る正極材料は、一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  (但し、式中、 $0 < x \leq 0.15$  であり、 $0 < y \leq 0.3$  であり、 $0 > z$ )

#### 【0015】

prevented it has done.

#### 【0011】

By way, development of nonaqueous electrolyte secondary battery of large type is done with eachdirection recently, for electric automobile or as power supply for load leveling.

battery cannot ignore heat emission with battery internal which accompaniesextent and charge-discharge reaction which scale-up are done becomes, ambient temperature of battery periphery is room temperature extent , possibility which becomes room temperature or higher increases battery internal.

In addition, it is used as power supply for miniature portable equipment there are alsometimes when it is used under high temperature environment like interior of automobile where nonaqueous electrolyte secondary battery of miniature is left relatively under blazing sunlight.

#### 【0012】

Because of this, Li of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and mole ratio of Mn arenot modified barely, metal element other than Li or Mn in crystal, being used under environment of room temperature or higher, battery property does notdeteriorate in nonaqueous electrolyte secondary battery which uses lithium manganese composite oxide which solid solution is doneas positive electrode active material can maintain satisfactory battery property is strongly sought.

Furthermore, also actualization of further improvement of charge-discharge capacity isstrongly sought from this nonaqueous electrolyte secondary battery .

#### 【0013】

this invention, considering to this kind of conventional actual condition, beingsomething which is proposed, has high charge-discharge capacity, is used under the environment of room temperature or higher and nonaqueous electrolyte battery which contains sustainable anode material、 and this anode material is offered designates satisfactory battery property as the objective.

#### 【0014】

##### 【Means to Solve the Problems】

In order to achieve above-mentioned objective, anode material which relatesto this invention contains LiF which is 1 kind of raw material of the compound and this compound which are displayed with General Formula  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  (However, in Formula, with  $0 < x \leq 0.15$  , with  $0 < y \leq 0.3$  , with  $0 < z \leq 0.3$  ,M is metal element of inside at least 1 kind of Mg and Al、 Co、 Ni、 Fe、 Cr. )>>>)

#### 【0015】

以上のように構成される本発明に係る正極材料において、正極活物質である  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  は、Mn の一部が M で置換され、O の一部が F で置換され、さらにこれら置換量が最適化されているので、高い充放電容量を有している。

また、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  は、結晶構造が安定化しており、充放電反応による結晶構造の劣化が抑制されていると考えられる。

#### 【0016】

さらに、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  の原材料の 1 種であり、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  の合成後においても正極材料中に残留している LiF は、以外にも充放電特性に悪影響を及ぼさず、充放電反応に伴う正極活物質の劣化を抑制していると考えられる。

#### 【0017】

したがって、この正極材料によれば、高い充放電容量を有し、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性を実現できる。

#### 【0018】

また、本発明に係る非水電解質電池は、正極材料を含有する正極と、リチウム金属、リチウム合金、又はリチウムをドープ/脱ドープすることが可能な材料を含有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池において、正極材料は、一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  (但し、式中、 $0 < x \leq 0.15$  であり、 $0 < y \leq 0.3$  であり、 $0 > z$ )

#### 【0019】

以上のように構成される本発明に係る非水電解質電池において、正極材料に正極活物質として含有される  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  は、Mn の一部が M で置換され、O の一部が F で置換され、さらにこれら置換量が最適化されているので、高い充放電容量を有している。

また、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  は、結晶構造が安定化しており、充放電反応による結晶構造の劣化が抑制されていると考えられる。

#### 【0020】

Like above as for  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  which is a positive electrode active material in anode material which relates to this invention which is formed, portion of Mn to be substituted with M, portion of O to be substituted with F, because furthermore these amount of substitution are done optimization, it has possessed high charge-discharge capacity.

In addition, as for  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , crystal structure has been stabilized, it is thought that deterioration of crystal structure is controlled with charge-discharge reaction.

#### [0016]

Furthermore, it is thought that with 1 kind of raw material of the  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , LiF which has remained to in anode material in aftersynthesizing  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  does not cause adverse effect to charge-discharge quality in addition to, controls deterioration of positive electrode active material which accompanies charge-discharge reaction.

#### [0017]

Therefore, according to this anode material, it possesses high charge-discharge capacity, can be used under environment of room temperature or higher and can actualize the satisfactory battery property.

#### [0018]

In addition, anode material contains LiF which is 1 kind of the raw material of compound and this compound which are displayed with General Formula  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  (However, in Formula, with  $0 < x \leq 0.15$ , with  $0 < y \leq 0.3$ , with  $0 < z \leq 0.3$ , M is metal element of inside at least 1 kind of Mg and Al, Co, Ni, Fe, Cr.) makes feature in nonaqueous electrolyte battery which has negative electrode and the nonaqueous electrolyte which positive electrode and lithium metal, lithium alloy, or lithium which contain the anode material doped/undoped do nonaqueous electrolyte battery which relates to this invention and, contain possible material. )>>>

#### [0019]

Like above in anode material as for  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  which is contained as the positive electrode active material, portion of Mn to be substituted with M in the nonaqueous electrolyte battery which relates to this invention which is formed, portion of O to be substituted with F, because furthermore these amount of substitution are done optimization, it has possessed high charge-discharge capacity.

In addition, as for  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , crystal structure has been stabilized, it is thought that deterioration of crystal structure is controlled with charge-discharge reaction.

#### [0020]

さらに、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  の原材料の 1 種であり、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  の合成後においても正極材料中に残留している LiF は、以外にも充放電特性に悪影響を及ぼさず、充放電反応に伴う正極活性物質の劣化を抑制していると考えられる。

## 【0021】

したがって、この正極材料を含有する正極を備える非水電解質電池は、高い充放電容量を有し、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性を有する。

## 【0022】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る非水電解質電池について、図面を参照して詳細に説明する。

## 【0023】

本発明を適用して製造される非水電解液二次電池 1 は、図 1 に示すように、正極 2 と、正極 2 を収容する正極缶 3 と、負極 4 と、負極 4 を収容する負極缶 5 と、正極 2 と負極 4 との間に配されたセパレータ 6 と、絶縁ガスケット 7 を備え、正極缶 3 及び負極缶 5 に非水電解液が充填されてなる。

## 【0024】

正極 2 は、正極材料を含有する正極活性物質層が、例えばアルミニウム箔等の金属からなる正極集電体上に形成されている。

## 【0025】

上記正極材料には、LiF が固溶しているリチウムマンガン複合酸化物、すなわち、一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  (ただし、式中、 $0 < x \leq 0.15$  であり、 $0 < y \leq 0.3$  であり、 $0 < z \leq 0.3$  であり、M は、Mg や Al、Co、Ni、Fe、Cr のうち少なくとも 1 種類以上の金属元素である。) で表される化合物(以下、単に  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  と称する。)と、この化合物の原材料の 1 種であり、この化合物の合成後において未固溶であるため正極材料中に残留した LiF との両物質が含有されている。>>>

## 【0026】

上記  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  は、従来、正極活性物質

Furthermore, it is thought that with 1 kind of raw material of the  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , LiF which has remained to in anode material in aftersynthesizing  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  does not cause adverse effect to charge-discharge quality inaddition to, controls deterioration of positive electrode active material which accompanies charge-discharge reaction.

## [0021]

Therefore, nonaqueous electrolyte battery which has positive electrode which contains this anode material has high charge-discharge capacity, being used under environment of room temperature or higher, possesses the satisfactory battery property.

## [0022]

## [Embodiment of the Invention]

Referring to drawing below, concerning nonaqueous electrolyte battery which relates to this invention, you explain in detail.

## [0023]

Applying this invention, nonaqueous electrolyte secondary battery 1 which is produced, as shown in the Figure 1, has positive electrode can 3 and accommodate negative electrode 4 and negative electrode 4 negative electrode can 5 and positive electrode 2 and are allotted between negative electrode 4 separator 6 and the insulating gasket 7 which accommodate positive electrode 2 and positive electrode 2, nonaqueous electrolyte is filled in positive electrode can 3 and negative electrode can 5 becomes.

## [0024]

As for positive electrode 2, positive electrode active material layer which contains anode material, is formed on the positive electrode collector which consists of for example aluminum foil or other metal.

## [0025]

Because LiF compound which is displayed with lithium manganese composite oxide, namely, General Formula  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  (However, in Formula, with  $0 < x \leq 0.1$  , with  $0 < y \leq 0.3$  , with  $0 < z \leq 0.3$  , M is metal element of inside at least 1 kind of Mg and Al、Co、Ni、Fe、Cr.) which solid solution has been done (Below, it names  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  simply.) with, with 1 kind of raw material of this compound, it is a undissolved solid in after synthesizing this compound, both substances of LiF which remains in anode material is contained in the above-mentioned anode material . ) >>>

## [0026]

It is a positive electrode active material where

として用いられている  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ (但し、 $x \neq 1$ 、 $y \neq 2$  である。)を構成する Mn の一部を、化学量論的に過剰な Li、および Mn とは異なる金属元素(M)で置換し、さらに O の一部を F で置換し、これら置換量を最適範囲とした正極活物質である。

## 【0027】

本発明者等によれば、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  は、O の一部が F で置換されているので、化合物全体の電気的中性を保つために、Mn 量全体に対する  $\text{Mn}^{3+}$  量の割合が増加していると考えられている。

このため、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  の充放電容量は高い。

## 【0028】

また、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ においては、Mn と O との結合力よりも Mn と F との結合力のほうが強いので、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  の結晶構造は、O の一部が F で置換されていないリチウムマンガン複合酸化物の結晶構造と比較すると、より頑丈となり、安定化しているといえる。

このため、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  は、室温以上の環境下で使用されたとしても充放電反応による正極活物質の構造劣化が抑制され、良好な電池特性を維持できる。

## 【0029】

$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  の式中、M の置換量(y)は  $0 < y \leq 0.3$  であることが好ましい。M の置換量(y)が 0.3 を越える場合、正極活物質そのものの容量が減少し、実用上必要な充放電容量を得られない。したがって、M の置換量を 0 >

## 【0030】

また、F の置換量(z)は  $0 < z \leq 0.3$  であることが好ましい。F の置換量(z)が 0.3 を越える場合、リチウムマンガン複合酸化物の結晶構造を維持できず、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  等の不純物が生成する。

このため、室温以上の環境下で使用されると電池特性が劣化し、充放電容量が低下してしまう。

したがって、F の置換量を  $0 < z \leq 0.3$  とすれば、結晶構造の安定な  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  が生成

above-mentioned  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , in stoichiometric excessive Li, and Mn substitutes portion of Mn which forms the  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$  (However, it is a  $x \neq 1$ 、 $y \neq 2$ . ) which is used until recently, as positive electrode active material, with metal element (M) which differs, furthermore substitutes portion of O with F, designates these amount of substitution as optimum range.

## 【0027】

According to this inventor etc, because as for  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , portion of the O is substituted with F, it is thought that because the electrical neutral of compound entirety is maintained, ratio of  $\text{Mn}^{3+}$  quantity for the amount of manganese entirety has increased.

Because of this, charge-discharge capacity of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  is high.

## 【0028】

In addition, regarding  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , because bonding force of Mn and F is stronger in comparison with bonding force of Mn and O, you can say that crystal structure of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , portion of the O being F, it compares with crystal structure of unsubstituted lithium manganese composite oxide when,becomes, stronger, has been stabilized.

Because of this, as for  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , assuming that it was used under the environment of room temperature or higher, structure deterioration of positive electrode active material can be controledwith charge-discharge reaction , can maintain satisfactory battery property.

## 【0029】

In Formula of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , amount of substitution (y) of M is  $0 < y \leq 0.3$ , it's desirable . When amount of substitution (y) of M exceeds 0.3, capacity of positive electrode active material itself decreases, in regard to utility is not acquired necessary charge-discharge capacity. Therefore, it depends on  $0 < y \leq 0.3$  doing amount of substitution of M, in regard to utility it becomes positive electrode active material where sufficient charge-discharge capacity is acquired. >>

## 【0030】

In addition, amount of substitution (z) of F is  $0 < z \leq 0.3$ , it is desirable. When amount of substitution (z) of F exceeds 0.3, not be able to maintain crystal structure of lithium manganese composite oxide,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ or other impurity forms.

Because of this, when it is used under environment of room temperature or higher, the battery property deteriorates, charge-discharge capacity decreases.

Therefore, if amount of substitution of F is done  $0 < z \leq 0.3$ , stability of crystal structure  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  is formed,

され、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性を維持できる正極活物質となる。

#### 【0031】

なお、上記 M は Cr であることが好ましい。

Mn の一部を Cr で置換することにより、より高い充放電容量を実現し、室温以上の環境下で使用されてもより良好な電池特性を維持できる正極活物質となる。

#### 【0032】

さらに正極材料には、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  の原材料の 1 種であり、合成後において未固溶のため残留した LiF が含有されている。

本発明者等によれば、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  の原材料となる LiF と、Li 原料および Mn 原料と同時に焼成することにより、LiF が溶融し、溶融した LiF とリチウムマンガン複合酸化物との間に緻密な接触界面が形成されると考えられている。

合成後において未固溶のため残留した LiF は、以外にも充放電特性に悪影響を及ぼさず、非水電解液中に存在する微量の酸性不純物あるいは充放電に伴い非水電解液中に生ずる物質と選択的に反応することにより、正極活物質とそれら不純物等との反応による正極活物質の劣化を抑制していると考えられている。

#### 【0033】

正極材料中に残留する LiF の厳密な定量は困難であるが、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  のミラー指数(220)の X 線回折によるピーク積分強度を a とし、この化合物の原材料の 1 種として用いる LiF のミラー指数(111)の X 線回折によるピーク積分強度を b とするとき、b と a の比率を LiF の残留量の指標とすることができます。

#### 【0034】

ここで、b/a で表される LiF のミラー指数(111)のピーク積分強度と一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  で表される化合物のミラー指数(220)のピーク積分強度との比が、0 より大きく、3 以下の範囲であることが好ましい。

#### 【0035】

is used under environment of room temperature or higher and becomes positive electrode active material which can maintain satisfactory battery property.

#### 【0031】

Furthermore, above-mentioned M is Cr, it is desirable.

It actualizes a higher charge-discharge capacity by substituting portion of Mn with Cr, is used under environment of room temperature or higher and can maintain, it becomes positive electrode active material which satisfactorier battery property.

#### 【0032】

Furthermore, with 1 kind of raw material of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , in aftersynthesizing because of undissolved solid LiF which remains is containedin anode material .

LiF melts according to this inventor etc, by calcining LiF and Li starting material and Mn starting material which become raw material of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  simultaneously, it is thought that dense contact interface is formed between the LiF and lithium manganese composite oxide which are melted.

In after synthesizing because of undissolved solid substance and selectively which it occurs in nonaqueous electrolyte attendant upon acidic impurity or charge-discharge of trace amount where LiF which remains does not cause adverse effect to charge-discharge quality in addition to, exists in nonaqueous electrolyte in reactingdepending, It is thought that deterioration of positive electrode active material is controled withreaction with positive electrode active material and those impurity etc.

#### 【0033】

precise quantification of LiF which remains in anode material is difficult, but peak integrated amplitude is designated as a with X-ray diffraction of mirror exponential (220) of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , when designating peak integrated amplitude as b with X-ray diffraction of mirror exponential (111) of LiF which it usesas 1 kind of raw material of this compound, ratio of b and the a can be designated as index of residual amount of LiF.

#### 【0034】

Here, ratio with peak integrated amplitude of mirror exponential (111) of LiF which is displayed with b/a and peak integrated amplitude of mirror exponential (220) of compound which is displayed with General Formula  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , islarger than 0, it is a range of 3 or less, is desirable .

#### 【0035】

$b/a$  が 0 である場合、正極材料中に LiF が残留していないことを示す。

一方、 $b/a$  が 3 を超える場合、すなわち、正極材料中に残する LiF の残留量が多い場合、正極材料の単位重量あたりに残する LiF の重量が増すため、充放電容量が低下する虞がある。

また、スピネルマンガン複合酸化物の構造中に、F が固溶限界を過剰に越えて固溶しているため、リチウムマンガン複合酸化物の結晶構造が壊れ、室温以上の環境下で使用すると充放電容量が減少する虞がある。

#### 【0036】

したがって、 $b/a$  が、0 より大きく、3 以下の範囲である正極材料を用いることにより、非水電解液二次電池 1 では、所望の充放電容量が実現され、室温以上の環境下で使用されても非常に良好な電池特性が維持される。

#### 【0037】

正極活性質層に含有される接着剤としては、この種の非水電解液二次電池において正極活性質層の接着剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

#### 【0038】

正極缶 3 は、正極 2 を収容するものであり、また、非水電解液二次電池 1 の外部正極となる。

#### 【0039】

負極 4 は、負極活性質としてリチウムをドープ/脱ドープすることが可能な材料等と、接着剤を含有する負極活性質層が、例えばニッケル箔からなる負極集電体上に形成されてなる。

この場合、非水電解液二次電池 1 は、リチウムイオンのドープ/脱ドープを利用したリチウムイオン二次電池となる。

#### 【0040】

リチウムをドープ/脱ドープすることが可能な材料としては、難黒鉛化炭素系や黒鉛系の炭素材料が使用できる。

また、ポリアセチレン、ポリピロール等のポリマーを使用することも可能である。

When  $b/a$  0 is, LiF has not remained in anode material, it shows.

On one hand, when  $b/a$  exceeds 3, when residual amount of LiF which remains in namely, anode material is many, because weight of LiF which remains in per unit weight of anode material increases, there is apprehension where charge-discharge capacity decreases.

In addition, in structure of spinel manganese composite oxide, F exceeding solid solution limit in excess, because solid solution it has done, when crystal structure of the lithium manganese composite oxide is broken, uses under environment of room temperature or higher there is apprehension which charge-discharge capacity decreases.

#### [0036]

Therefore,  $b/a$ , is larger than 0, with nonaqueous electrolyte secondary battery 1, desired charge-discharge capacity is actualized by using anode material which is a range of 3 or less, is used under environment of room temperature or higher and very satisfactory battery property is maintained.

#### [0037]

As binder which is contained in positive electrode active material layer, in nonaqueous electrolyte secondary battery of this kind resin material etc of public knowledge which usually is used as binder of positive electrode active material layer can be used.

#### [0038]

As for positive electrode can 3, being something which accommodates positive electrode 2, in addition, it becomes outside positive electrode of nonaqueous electrolyte secondary battery 1.

#### [0039]

lithium doped/undoped it does negative electrode 4, as negative electrode active material, the possible material etc and, negative electrode active material layer which contains binder, being formed on negative electrode collector which consists of for example nickel foil, it becomes.

In this case, nonaqueous electrolyte secondary battery 1 becomes lithium ion secondary battery which utilizes doped/undoped of lithium ion.

#### [0040]

lithium doped/undoped is done, you can use pyrographitized carbon system and the carbon material of graphitic as possible material.

In addition, also it is possible to use polyacetylene, polypyrrole or other polymer.

## 【0041】

負極活物質層に含有される結着剤としては、この種の非水電解液二次電池において負極活物質層の結着剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

## 【0042】

また、負極4は、負極活物質としてリチウム金属や、例えばリチウム-アルミニウム合金等のリチウム合金を含有するものであってもよい。

この場合、非水電解液二次電池1は、Liの溶解・析出を利用した金属リチウム二次電池となる。

## 【0043】

負極缶5は、負極4を収容するものであり、また、非水電解液二次電池の外部負極となる。

## 【0044】

非水電解質としては、非水溶媒に電解質塩を溶解して調製されてなる液状の非水電解質、いわゆる非水電解液を使用する。

## 【0045】

非水溶媒としては、例えば炭酸プロピレンや炭酸エチレン等の環状炭酸エステル、炭酸ジエチルや炭酸ジメチル等の鎖状炭酸エステル、プロピオン酸メチルや酪酸メチル等のカルボン酸エステル、 $\gamma$ -ブチロラクトンやスルホラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類などが使用できる。

これら非水溶媒は1種類のみを単独で使用してもよく、複数種を混合して使用してもよい。

## 【0046】

電解質塩としては、例えばLiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiSiF<sub>6</sub>等が使用できる。

## 【0047】

セパレータ6としては、ポリエチレンやポリプロピレン等のオレフィン系ポリマー材料からなる微孔性シートが使用できる。

## 【0048】

## [0041]

As binder which is contained in negative electrode active material layer, in nonaqueous electrolyte secondary battery of this kind resin material etc of public knowledge which usually is used as binder of negative electrode active material layer can be used.

## [0042]

In addition, negative electrode 4 may be something which contains lithium metal and for example lithium-aluminum alloy or other lithium alloy as negative electrode active material.

In this case, nonaqueous electrolyte secondary battery 1 becomes metallic lithium secondary battery which utilizes melting & precipitating Li.

## [0043]

As for negative electrode can 5, being something which accommodates negative electrode 4, inaddition, it becomes outside negative electrode of nonaqueous electrolyte secondary battery.

## [0044]

As nonaqueous electrolyte, melting electrolyte salt in nonaqueous solvent, being manufactured, you use nonaqueous electrolyte, so-called nonaqueous electrolyte of liquid state which becomes.

## [0045]

As nonaqueous solvent, for example propylene carbonate or ethylene carbonate or other cyclic carbonate ester、diethyl carbonate and dimethyl carbonate or other linear carbonate ester、methyl propionate and you can use the methyl butyrate or other carboxylic acid ester, ;ga -butyrolactone and sulfolane、2- methyl tetrahydrofuran、dimethoxy ethane or other ethers etc.

These nonaqueous solvents may use only 1 kind with alone, mixing the multiple kinds, to use are possible.

## [0046]

As electrolyte salt, for example Li PF<sub>6</sub>、Li BF<sub>4</sub>、Li AsF<sub>6</sub>、LiCl O<sub>4</sub>、Li CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、Li N (SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Li C (SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) you can use <sub>3</sub>、Li Al Cl<sub>4</sub>、Li SiF<sub>6</sub> etc.

## [0047]

As separator 6, you can use microporous sheet which consists of polyethylene or polypropylene or other olefin polymer material.

## [0048]

絶縁ガスケット 7 は、負極缶 5 に組み込まれ一體化されている。

この絶縁ガスケット 7 は、負極缶 5 及び正極缶 3 内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

#### 【0049】

上述のように構成される非水電解液二次電池 1 を製造するに際し、まず、正極材料を以下の製造方法に従い調製する。

#### 【0050】

まず、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  の原材料である LiF や Mn 原料、Li 原料等を混合する混合工程を行う。

#### 【0051】

ついで、混合工程において混合された原材料を焼成する焼成工程を行う。

焼成工程において原材料を焼成する焼成温度は、842 deg C 以上、900 deg C 以下であることが好ましい。

焼成温度が 842 deg C 未満である場合、LiF の融点は 842 deg C であるため、F と O との置換が十分に行われない虞がある。

また、LiF が融剤として機能せず、粒子成長を促進させる効果が得られない虞がある。

一方、焼成温度が 900 deg C を超える場合、合成されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、室温以上の環境下での正極性能劣化の改善が不充分なものとなる虞がある。

したがって、原材料を焼成する焼成温度を 842 deg C 以上、900 deg C 以下とすることにより、F と O との置換が十分におこなわれるとともに、LiF が融剤として機能し、粒子成長を促進させる作用を得ることができる。

#### 【0052】

以上の混合工程および焼成工程工程を経て、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  と、この化合物の原材料の 1 種である LiF とを含有する正極材料を得る。

#### 【0053】

ついで、この正極材料を含有する正極 2 を作製

insulating gasket 7 is installed by negative electrode can 5 and is unified.

This insulating gasket 7 is something in order to prevent leakage of nonaqueous electrolyte which is filled inside negative electrode can 5 and positive electrode can 3.

#### 【0049】

Above-mentioned way when nonaqueous electrolyte secondary battery 1 which is formed is produced, it manufactures first, anode material in accordance with manufacturing method below.

#### 【0050】

First, mixing step which mixes LiF and Mn starting material, Li starting material etc which are a raw material of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  is done.

#### 【0051】

baking step which calcines raw material which next, is mixed in mixing step is done.

sintering temperature which calcines raw material in baking step is 842 deg C or greater, 900 deg C or less, it is desirable .

When sintering temperature is under 842 deg C, as for melting point of LiF because they are 842 deg C, there is an apprehension wheresubstitution of F and O is not done in fully.

In addition, there is an apprehension where effect which LiF does not function as flux, promotes particle growth is not acquired.

On one hand, when sintering temperature exceeds 900 deg C, spinel type lithium manganese composite oxide which issynthesized is an apprehension where improvement of positive electrode performance deterioration under environment of room temperature or higher becomes insufficient ones.

Therefore, as it depends on designating sintering temperature which calcines the raw material as 842 deg C or greater, 900 deg C or less, substitution of F and O isdone in fully, LiF it can function as flux, it canacquire action which promotes particle growth.

#### 【0052】

Passing by mixing step and baking step step above, you obtain anode material whichcontains LiF which is 1 kind of raw material of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  and this compound.

#### 【0053】

Next, positive electrode 2 which contains this anode material

する。

正極 2 の作製では、まず、正極材料と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。

ついで、得られた正極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して正極活性物質層を形成することで、正極 2 を得る。

#### 【0054】

ついで、負極 4 を作製する。

負極 4 の作製では、まず、負極活性物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。

ついで、得られた負極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活性物質層を形成することにより、負極 4 を得る。

なお、負極活性物質として金属リチウムを用いる場合、金属リチウムをそのまま負極 4 として用いることもできる。

#### 【0055】

ついで、電解質塩を非水溶媒中に溶解し、非水電解液を調製する。

#### 【0056】

上述のようにして作製した負極 4 を負極缶 5 に収容し、正極 2 を正極缶 3 に収容し、負極 4 と正極 2 との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ 6 を配した後、負極缶 5 及び正極缶 3 内に非水電解液を注入し、絶縁ガセット 7 を介して負極缶 5 と正極缶 3 とをかしめて固定することにより、コイン型の非水電解液二次電池 1 が完成する。

#### 【0057】

以上のようにして製造される非水電解液電池 1 では、一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  (但し、式中、 $0 < x \leq 0.15$  であり、 $0 < y \leq 0.3$  であり、 $0 > z$ )

#### 【0058】

この正極材料では、正極活性物質、すなわち  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  は、Mn の一部が M で置換

is produced.

With production of positive electrode 2, first, dispersing anode material and the binder in solvent, it manufactures positive electrode compound of slurry.

Next, on current collector coating fabric、drying positive electrode compound which is acquired in uniform, by fact that it forms positive electrode active material layer, you obtain positive electrode 2.

#### 【0054】

Next, negative electrode 4 is produced.

With production of negative electrode 4, first, dispersing negative electrode active material and the binder in solvent, it manufactures negative electrode compound of slurry.

Next, on current collector coating fabric、drying negative electrode compound which is acquired in uniform, you obtain negative electrode 4 by forming negative electrode active material layer.

Furthermore, when metallic lithium is used as negative electrode active material, it is possible also to use metallic lithium that way as negative electrode 4.

#### 【0055】

Next, electrolyte salt is melted in nonaqueous solvent, nonaqueous electrolyte is manufactured.

#### 【0056】

negative electrode 4 which it produces above-mentioned way is accommodated in negative electrode can 5, positive electrode 2 is accommodated in positive electrode can 3, between negative electrode 4 and positive electrode 2 , after allotting separator 6 which consists of polypropylene porous film etc, nonaqueous electrolyte is filled inside negative electrode can 5 and positive electrode can 3, through the insulating gasket 7, caulking negative electrode can 5 and positive electrode can 3 , nonaqueous electrolyte secondary battery 1 of coin type completes by locking.

#### 【0057】

With nonaqueous electrolyte battery 1 which is produced like above, anode material which contains LiF which is 1 kind of raw material of compound and this compound which are displayed with General Formula  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  (However, in Formula, with  $0 < x \leq 0.15$ , with  $0 < y \leq 0.3$ , with  $0 < z \leq 0.3$ , M is metal element of inside at least 1 kind of Mg and Al、Co、Ni、Fe、Cr.) is used. )>>>

#### 【0058】

With this anode material, as for positive electrode active material, namely  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , portion of the Mn to

され、且つOの一部がFで置換され、これらの置換量が最適範囲とされているので、Mnの一部がMで置換されているが、Oの一部がFで置換されていない従来のリチウムマンガン複合酸化物と比較して、化合物全体の電気的中性を保つために、Mn量全体に対するMn<sup>3+</sup>量の割合が増加しており、結晶構造として安定なスピネル型構造を有している。

また、Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>4-z</sub>F<sub>z</sub>の合成後において未固溶のため正極材料中に残留しているLiFは、充放電反応に伴う正極活性物質の劣化を抑制している。

#### 【0059】

したがって、この正極材料を含有する正極を備える非水電解質電池1は、高い充放電容量を有し、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性を有する。

#### 【0060】

なお、非水電解液二次電池1の形状は特に限定されず、円筒型や角型、コイン型、ボタン型等のいずれも可能であり、また、小型、大型等、任意のサイズとしてもよく、薄型としてもよい。

#### 【0061】

また、上述では、非水電解質として、液状のいわゆる非水電解液を使用した非水電解液二次電池1について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、固体電解質(溶媒を全く含まない完全固体電解質を含む。)や、電解質塩を非水溶媒に溶解した溶液を高分子マトリックス中に保持させたゲル状電解質を使用することも可能である。

#### 【0062】

これら固体電解質やゲル状電解質を構成する高分子材料としては、シリコンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリフオラジエン変性ポリマー、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、及びこれらの複合ポリマーや架橋ポリマー、変性ポリマー等が使用できる。

さらに、フッ素系ポリマーとして、ポリ(ビニリデンフルオロライド)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-テトラフルオロエチレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-トリフルオロエチ

be substituted with M, at same time portion of O to be substituted with F, because these amount of substitution are made optimum range, portion of Mn is substituted with M, but portion of O being F, by comparison with the unsubstituted conventional lithium manganese composite oxide, Because electrical neutral of compound entirety is maintained, ratio of Mn<sup>3+</sup> quantity for amount of manganese entirety has increased, stability has possessed the spinel type structure as crystal structure.

In addition, in after synthesizing Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>4-z</sub>F<sub>z</sub> because of undissolved solid the LiF which has remained to in anode material has controlled the deterioration of positive electrode active material which accompanies charge-discharge reaction.

#### 【0059】

Therefore, nonaqueous electrolyte battery 1 which has positive electrode which contains this anode material has high charge-discharge capacity, being used under environment of room temperature or higher, possesses the satisfactory battery property.

#### 【0060】

Furthermore, shape of nonaqueous electrolyte secondary battery 1 especially is not limited, the cylinder and angular type, coin type, button type or other which being possible, in addition, is possible, as size of option such as miniature, large type is possible as thin form.

#### 【0061】

In addition, with description above, you explained concerning the nonaqueous electrolyte secondary battery 1 which uses so-called nonaqueous electrolyte of liquid state as nonaqueous electrolyte, but this invention is not something which is limited in this, solid electrolyte (complete solid electrolyte which does not include solvent completely is included.) and, also it is possible as nonaqueous electrolyte, to use gel electrolyte which keeps solution which melts electrolyte salt in nonaqueous solvent in polymer matrix.

#### 【0062】

You can use silicon gel, acrylic gel, acrylonitrile gel, polyphosphazene modified polymer, polyethylene oxide, polypropylene oxide, and these composite polymer and crosslinked polymer, modified polymer etc as these solid electrolyte and polymeric material which forms gel electrolyte.

Furthermore, poly(vinylidene fluoro Lai F), poly(vinylidene fluoro Lai F-co-hexafluoropropylene), poly(vinylidene fluoro Lai F-co-tetrafluoroethylene), poly(vinylidene fluoro Lai F-co-trifluoroethylene) and you can use these mixture as fluoropolymer.

ン)及びこれらの混合物が使用できる。

**【0063】**

なお、非水電解質として固体電解質またはゲル状電解質を使用する場合、セパレータを必ずしも設けなくともよく、これら固体電解質またはゲル状電解質がセパレータの代わりになる。

**【0064】**

**【実施例】**

以下、本発明について、具体的な実験結果に基づいて詳細に説明する。

なお、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

**【0065】**

実験 1 では、Mn の一部が Cr で置換されているリチウムマンガン複合酸化物を含有する正極材料を複数調製し、これらの正極材料を用いた非水電解液二次電池を作製して電池特性を評価した。

**【0066】**

**サンプル 1**

〔正極の作製〕まず、正極材料の原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末、酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )粉末及びフッ化リチウム(LiF)粉末を、めのう乳鉢を用いて混和して混合粉末とした。

なお、これら原材料の配合比は、元素比率で  $\text{Li}(\text{炭酸リチウム起源})/\text{Mn}/\text{Cr}/\text{LiF}=0.960/1.840/0.150/0.050$  なる割合とされている。

ついで、この混合粉末を、常圧の空気中において電気炉を用いて焼成温度 850 deg C で焼成し、LiF が固溶しているリチウムマンガン複合酸化物と LiF を含有する焼成物を得た。

**【0067】**

このようにして得られた焼成物を粉末 X 線回折により解析したところ、ISDD カードの 35-782 に記載されている  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、および 4-857 に記載されている LiF とほぼ一致した。

**【0068】**

上述のようにして合成した正極材料を 80 重量部と、導電材としてグラファイトを 15 重量部と、結合剤としてポリフッ化ビニリデンを 5 重量部とを

mixture as fluoropolymer.

**【0063】**

Furthermore, when solid electrolyte or gel electrolyte is used as nonaqueous electrolyte, the separator always also not providing, it is good, these solid electrolyte or gel electrolyte become substituting separator.

**【0064】**

**[Working Example(s)]**

You explain in detail below, concerning this invention, on basis of the exemplary experimental result.

Furthermore, if it does not exceed gist of invention, this invention is not something which is limited in Working Example.

**【0065】**

With <Experiment 1>Experiment 1, plural it manufactured anode material which contains the lithium manganese composite oxide where portion of Mn is substituted with Cr, producing nonaqueous electrolyte secondary battery which uses these anode material, it appraised battery property.

**【0066】**

**sample 1**

{Production of positive electrode } First, as raw material of anode material, lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) powder, manganese carbonate ( $\text{Mn CO}_3$ ) powder, chromium oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) powder and lithium fluoride (LiF) powder, mixing making use of agate mortar, it made mixed powder.

Furthermore, proportion of these raw material is made ratio which becomes Li (lithium carbonate origin )  
 $/\text{Mn}/\text{Cr}/\text{LiF}=0.960/1.840/0.150/0.050$  at element ratio ratio.

Next, this mixed powder, in air of ambient pressure it calcined with the sintering temperature 850 deg C making use of electric furnace, LiF acquired calcined product which contains lithium manganese composite oxide and LiF which solid solution have been done.

**【0067】**

When calcined product which it acquires in this way was analyzed with the powder X-ray diffraction, almost it agreed with LiF which is stated in the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and 4 - 857 where it is stated 35 - in 782 of ISD Dcard.

**【0068】**

anode material which it synthesizes above-mentioned way as 80 parts by weight and conductor polyvinylidene fluoride mixing 5 parts by weight graphite as 15 parts by weight, and

混合し、さらに N-メチル-2-ピロリドンを滴下して混練した後、この混合物を乾燥させて粉碎し、正極合剤粉末を得た。

そして、この正極合剤粉末をアルミニウムメッシュと共に加圧成型することで、外径 15.5mm である正極を得た。

#### 【0069】

[負極の作製] 金属リチウムを、正極と略同形に打ち抜いて負極とした。

#### 【0070】

[非水電解液の調製] 炭酸プロピレン 50 容量% と、炭酸ジメチルを 50 容量% とを混合した混合溶媒中に、電解質として LiPF<sub>6</sub> を濃度 1.0mol/l として溶解させることにより非水電解液を調製した。

#### 【0071】

上述のようにして作製した正極、負極及び非水電解液を用いて、コイン型の非水電解液二次電池を以下に示すようにして作製した。

#### 【0072】

まず、負極をステンレスからなる負極缶に収容し、負極缶に非水電解液を注入した後、負極上に、微多孔性ポリプロレン製で厚み 50 μm であるセパレータを配した。

ついで、セパレータ上に正極を配して非水電解液を注入した後に、アルミニウム、ステンレス及びニッケルからなる 3 層構造を備える正極缶を、ポリプロピレン製の封口ガスケットを介して負極缶とかしめて固定することにより、外径 20mm、高さ 1.6mm コイン型の非水電解液二次電池を得た。

#### 【0073】

##### サンプル 2

正極材料を合成する際、原材料の配合比を、元素比率で Li(炭酸リチウム起源)/Mn/Cr/LiF=0.910/1.840/0.150/0.100 なる割合とすること以外はサンプル 1 と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0074】

##### サンプル 3

the binder furthermore dripping N-methyl-2-pyrrolidone and after kneading, drying this mixture it pulverized, acquired positive electrode compound powder.

And, this positive electrode compound powder with aluminum mesh by fact that press molding it does, positive electrode which is a outer diameter 15.5 mm was acquired.

#### 【0069】

Driving out {Production of negative electrode} metallic lithium, in positive electrode, and abbreviation isomorphism it made negative electrode.

#### 【0070】

nonaqueous electrolyte was manufactured {Manufacturing nonaqueous electrolyte} propylene carbonate 50 capacity% and dimethyl carbonate in mixed solvent which mixes 50 capacity%, Li PF<sub>6</sub> as concentration 1.0 mol/l by melting as electrolyte salt.

#### 【0071】

As shown nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type below making use of positive electrode, negative electrode and the nonaqueous electrolyte which it produces above-mentioned way, it produced.

#### 【0072】

First, negative electrode was accommodated in negative electrode can which consists of the stainless steel, after filling nonaqueous electrolyte to negative electrode can, on negative electrode, separator which is a thickness 50 ;mu m with microporous Polypro ream make was allotted.

Next, allotting positive electrode on separator, after filling nonaqueous electrolyte, the positive electrode can which it has 3-layer structure where it consists of aluminum, stainless steel and the nickel, through sealing gasket of polypropylene, negative electrode can caulking, it acquired nonaqueous electrolyte secondary battery of outer diameter 20 mm, height 1.6 mm coin type by locking.

#### 【0073】

##### sample 2

When synthesizing anode material, proportion of raw material, other than the thing which is made ratio which becomes Li (lithium carbonate origin) /Mn/Cr/LiF=0.910/1.840/0.150/0.100 at element ratio ratio nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with as similar to the sample 1.

#### 【0074】

##### sample 3

正極材料を合成する際、原材料の配合比を、元素比率で Li(炭酸リチウム起源)/Mn/Cr/LiF=0.885/1.840/0.150/0.125 なる割合とすること以外はサンプル 1 と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

## 【0075】

## サンプル 4

正極材料を合成する際、原材料の配合比を、元素比率で Li(炭酸リチウム起源)/Mn/Cr/LiF=0.840/1.785/0.075/0.300 なる割合とすること以外はサンプル 1 と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

## 【0076】

## サンプル 5

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末および酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で Li(炭酸リチウム起源)/Mn/Cr=1.010/1.840/0.150 なる割合とすること以外はサンプル 1 と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

## 【0077】

## サンプル 6

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末および酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で Li(炭酸リチウム起源)/Mn/Cr=0.960/1.840/0.150 なる割合として焼成したのちに、LiF をモル比率で 0.05 加えること以外はサンプル 1 と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

## 【0078】

## サンプル 7

正極材料を合成する際、原材料の配合比を、元素比率で Li(炭酸リチウム起源)/Mn/Cr/LiF=0.860/1.840/0.150/0.150 なる割合とすること以外はサンプル 1 と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

## 【0079】

## サンプル 8

When synthesizing anode material, proportion of raw material, other than thething which is made ratio which becomes Li (lithium carbonate origin ) /Mn/Cr/LiF=0.885/1.840/0.150/0.125 at element ratio ratio nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with as similar to the sample 1.

## [0075]

## sample 4

When synthesizing anode material, proportion of raw material, other than thething which is made ratio which becomes Li (lithium carbonate origin ) /Mn/Cr/LiF=0.840/1.785/0.075/0.300 at element ratio ratio nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with as similar to the sample 1.

## [0076]

## sample 5

When synthesizing anode material, as raw material, making use of lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) powder, manganese carbonate ( $\text{Mn CO}_3$ ) powder and chromium oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) powder, proportion of these raw material, other than thing which is made ratio which becomes Li (lithium carbonate origin ) /Mn/Cr=1.010/1.840/0.150 at element ratio ratio nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with as similar to sample 1.

## [0077]

## sample 6

When synthesizing anode material, after calcining, as ratio which becomes Li (lithium carbonate origin ) /Mn/Cr=0.960/1.840/0.150 at element ratio ratio as raw material, making use of lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) powder, manganese carbonate ( $\text{Mn CO}_3$ ) powder and chromium oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) powder, the proportion of these raw material, LiF 0.05 is added other than thing which nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with mole ratio with assimilar to sample 1.

## [0078]

## sample 7

When synthesizing anode material, proportion of raw material, other than thething which is made ratio which becomes Li (lithium carbonate origin ) /Mn/Cr/LiF=0.860/1.840/0.150/0.150 at element ratio ratio nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with as similar to the sample 1.

## [0079]

## sample 8

正極材料を合成する際、原材料の配合比を、元素比率で Li(炭酸リチウム起源)/Mn/Cr/LiF=0.790/1.785/0.075/0.350なる割合とすること以外はサンプル1と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

## 【0080】

## サンプル9

正極材料を合成する際、原材料の混合粉末を焼成する焼成温度を800 deg Cとすること以外はサンプル2と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

## 【0081】

ここで、上述のようにして調製したサンプル1～サンプル9の正極材料に対してX線回折を行い、LiFが固溶しているリチウムマンガン複合酸化物のミラー指数(220)のX線回折によるピーク積分強度と、LiFが固溶しているリチウムマンガン複合酸化物の原材料の1種として用いるLiFのミラー指数(111)のX線回折によるピーク積分強度とを測定した。

## 【0082】

このX線回折には、測定装置としてX線回折装置(RINT2000型:理学製)を用い、回折角2θとして0°から90°の範囲を毎秒0.02°ずつステップスキャンすることにより、正極材料のX線回折パターンを測定した。

なお、測定の際にはターゲットが銅(CuK $\alpha$ 線)の管球とモノクロメーターを使用した。

## 【0083】

そして、LiFが固溶しているリチウムマンガン複合酸化物のミラー指数(220)のピーク積分強度をaとし、LiFのミラー指数(111)のピーク積分強度をbとするとき、b/aで表されるLiFのミラー指数(111)のピーク積分強度と一般式 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$ で表される化合物のミラー指数(220)のピーク積分強度との比を求めた。

## 【0084】

以上の測定結果と、元素比率で示す正極材料の原材料の配合比、正極材料を合成する際の焼成温度およびLiFの添加のタイミングとを合わせて表1に示す。

When synthesizing anode material, proportion of raw material, other than the thing which is made ratio which becomes Li (lithium carbonate origin ) /Mn/Cr/LiF=0.790/1.785/0.075/0.350 at element ratio ratio nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with as similar to the sample 1.

## [0080]

## sample 9

When synthesizing anode material, other than thing which designates the sintering temperature which calcines mixed powder of raw material as 800 deg C nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with as similar to sample 2.

## [0081]

Here, X-ray diffraction was done vis-a-vis anode material of sample 1～sample 9 which it manufactures above-mentioned way, peak integrated amplitude was measured with the X-ray diffraction of mirror exponential (111) of LiF which it uses LiF peak integrated amplitude and LiF as 1 kind of raw material of lithium manganese composite oxide which the solid solution has been done with X-ray diffraction of mirror exponential (220) of the lithium manganese composite oxide which solid solution has been done.

## [0082]

To this X-ray diffraction, as measuring apparatus X-ray diffraction pattern of anode material was measured every range of 90 deg at a time second 0.02 deg by step scan doing from 0 deg making use of X-ray diffractometer (RINT2000 type: Rigaku make), as diffraction angle 2; th.

Furthermore, case of measurement target used electric bulb and the monochromator of copper (CuK $\alpha$  line).

## [0083]

When and, LiF designates peak integrated amplitude of mirror exponential (220) of lithium manganese composite oxide which solid solution has been done as a, designating peak integrated amplitude of mirror exponential (111) of LiF as b, ratio with peak integrated amplitude of mirror exponential (111) of LiF which is displayed with b/a and peak integrated amplitude of mirror exponential (220) of compound which is displayed with General Formula  $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_{4-z}F_z$  was sought.

## [0084]

When measurement result above and proportion, anode material of raw material of anode material which is shown at element ratio ratio synthesizing, timing of addition of sintering temperature and LiF is shown together in Table 1.

【0085】

【表 1】

	Li(炭酸リチウム起漬)	Mn	M	LIF	LIFの添加	焼成温度 (°C)	b/a
サンプル1	0.960	1.840	0.150	0.050	焼成前	850	0.5
サンプル2	0.910	1.840	0.150	0.100	焼成前	850	2.2
サンプル3	0.885	1.840	0.150	0.128	焼成前	850	3.0
サンプル4	0.840	1.785	0.075	0.300	焼成前	850	1.3
サンプル5	1.010	1.840	0.150	0	-	850	0
サンプル6	0.960	1.840	0.150	0.050	焼成後	850	1.1
サンプル7	0.860	1.840	0.150	0.150	焼成前	850	5.3
サンプル8	0.790	1.785	0.075	0.350	焼成前	850	4.1
サンプル9	0.810	1.840	0.150	0.100	焼成前	800	2.8

【0086】

つぎに、サンプル 1~サンプル 9 の非水電解液二次電池に対して、以下に示す充放電試験を行い、電池特性を評価した。

【0087】

[充放電試験] 23 deg C の温度環境下において、まず、電流密度 0.27mA/cm<sup>2</sup>として終止電圧 4.2V まで充電し、引き続き満充電まで 4.2V 定電圧充電を行う定電流定電圧充電を行い、初回充電容量を測定した。

ついで、終止電圧を 3.0V として放電させ、初回放電容量を測定した。

【0088】

次に、60 deg C という常温以上の温度環境下において、上記定電流定電圧充電および放電を行い、60 deg C 環境下における初回放電容量を測定した。

ついで、この定電流定電圧充放電を 1 サイクルとして、充放電を 10 サイクル繰り返し、10 サイクル後における放電容量を測定した。

そして、60 deg C 環境下における初回放電容量に対する 60 deg C 環境下における 10 サイクル後の放電容量の割合を求め、この比率を 60 deg C 環境下における容量維持率とした。

そして、60 deg C 環境下における容量維持率の結果から、室温以上の環境下における電池特性を評価した。

【0089】

以上の測定結果を表 2 に示す。

なお、これらコイン型の非水電解液二次電池において、初回放電容量が 110mA/h 以上であり、

【0085】

[Table 1]

	Li(炭酸リチウム起漬)	Mn	M	LIF	LIFの添加	焼成温度 (°C)	b/a
サンプル1	0.960	1.840	0.150	0.050	焼成前	850	0.5
サンプル2	0.910	1.840	0.150	0.100	焼成前	850	2.2
サンプル3	0.885	1.840	0.150	0.128	焼成前	850	3.0
サンプル4	0.840	1.785	0.075	0.300	焼成前	850	1.3
サンプル5	1.010	1.840	0.150	0	-	850	0
サンプル6	0.960	1.840	0.150	0.050	焼成後	850	1.1
サンプル7	0.860	1.840	0.150	0.150	焼成前	850	5.3
サンプル8	0.790	1.785	0.075	0.350	焼成前	850	4.1
サンプル9	0.810	1.840	0.150	0.100	焼成前	800	2.8

【0086】

Next, charge-discharge test which is shown below vis-a-vis nonaqueous electrolyte secondary battery of sample 1~sample 9, was done, battery property was appraised.

【0087】

It charged to end voltage 4.2V {charge-discharge test } in under temperature environment of 23 deg C, first, as current density 0.27 mA/cm<sup>2</sup>, continuously it did constant current constant voltage charging which does 4.2 Vconstant voltage charging to the fully charging, measured first time charging capacity.

Next, discharging with end voltage as 3.0 V, it measured first time discharge capacity.

【0088】

Next, above-mentioned constant current constant voltage charging and discharge were done in under the temperature environment above ambient temperature, 60 deg C, first time discharge capacity in under 60 deg C ring boundaries was measured.

Next, charge-discharge 10 cycle was repeated with this constant current constant voltage charge-discharge as 1 cycle, the discharge capacity in 10 cycle later was measured.

And, it sought ratio of discharge capacity of 10 cycle later in under 60 deg C ring boundaries for first time discharge capacity in under 60 deg C ring boundaries it made capacity retention in this ratio under 60 deg C ring boundaries.

And, from result of capacity retention in under 60 deg C ring boundaries, battery property in under environment of room temperature or higher was appraised.

【0089】

measurement result above is shown in Table 2.

Furthermore, first time discharge capacity 110 mA / h or more in nonaqueous electrolyte secondary battery of these coin

且つ 60 deg C 環境下における容量維持率が 70%以上であるものを、実用可能な電池として評価した。

【0090】

【表 2】

	初回充電 容量 (mAh/g)	初回放電 容量 (mAh/g)	60°C環境下 での容量 維持率(%)
サンプル1	124	116	97
サンプル2	121	113	88
サンプル3	119	111	80
サンプル4	121	113	87
サンプル5	121	114	68
サンプル6	126	118	60
サンプル7	113	106	62
サンプル8	110	103	48
サンプル9	128	120	58

【0091】

表 2 より、サンプル 1~サンプル 4 の非水電解液二次電池では、初回放電容量が 110mA/h を超えており、60 deg C 環境下における容量維持率が 70%以上であることがわかる。

【0092】

ここで、サンプル 3 の正極材料およびサンプル 5 の正極材料の、X 線回折スペクトルを図 2 に示す。

【0093】

サンプル 3 の正極材料の X 線回折スペクトルには、 $30.6 \pm 1^\circ$  に表れるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物のミラー指数(220)のピークと、 $38.7 \pm 1^\circ$  に表れる LiF のミラー指数(111)のピークとが表れている。

このスペクトルからも、サンプル 3 の正極材料には、LiF が固溶しているリチウムマンガン複合酸化物と、焼成後に残留している LiF とが含有されていることがわかる。

【0094】

これに対し、サンプル 5 の正極材料の X 線回折スペクトルには、 $30.6 \pm 1^\circ$  に表れるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物のミラー指数(220)のピークは確認できるが、LiF のミラー指数(111)のピークは無いことがわかる。

【0095】

type,as practical battery you appraised those where capacity retention at same time in under 60 deg C ring boundaries is 70% or more.

【0090】

[Table 2]

【0091】

Table 2 compared to, with nonaqueous electrolyte secondary battery of sample 1~sample 4, first time discharge capacity exceeds 110 mA / h, capacity retention in under 60 deg C ring boundaries is 70% or more,understands .

【0092】

Here, anode material of sample 3 and, X-ray diffraction spectrum of anode material of sample 5 are shown in Figure 2.

【0093】

$30.6 \pm 1^\circ$  peak of mirror exponential (220) of spinel type lithium manganese composite oxide which is expressed to 1 deg and,  $38.7 \pm 1^\circ$  peak of mirror exponential (111) of LiF which is expressed to 1 deg has been expressed to the X-ray diffraction spectrum of anode material of sample 3.

lithium manganese composite oxide which LiF solid solution has done, to anode material of the sample 3 and after calcining LiF which has remained are contained even from this spectrum, understands .

【0094】

Vis-a-vis this,  $30.6 \pm 1^\circ$  you can verify peak of mirror exponential (220) of spinel type lithium manganese composite oxide which is expressed to 1 deg in X-ray diffraction spectrum of anode material of sample 5, but there is not a peak of mirror exponential (111) of LiF, understands .

【0095】

図 2 に示す X 線回折スペクトルからも明らかなように、LiF が含有されていない正極材料、すなわち b/a が 0 である正極材料を用いたサンプル 5 の非水電解液二次電池は、初回放電容量は高いものの、60 deg C 環境下における容量維持率が悪く、実用的でない。

## 【0096】

したがって、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Cr}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  と、この化合物の原材料の 1 種である LiF を含有する正極材料を用いることにより、非水電解液二次電池は、高い充放電容量を有し、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性を有することがわかる。

## 【0097】

また、Li 原料や Mn 原料等のリチウムマンガン複合酸化物の原材料を焼成した後に、LiF を添加した正極材料を用いたサンプル 6 の非水電解液二次電池では、初回放電容量は高いものの、60 deg C 環境下における容量維持率が悪い。

したがって、非水電解液二次電池においては、Li 原料や Mn 原料とともに LiF を混合した後に焼成して得られる、LiF が固溶しているリチウムマンガン複合酸化物を含有する正極材料を用いることにより、室温以上の環境下で使用されても非常に良好な電池特性を維持できることがわかる。

## 【0098】

また、b/a が 3 を超えている正極材料を用いているサンプル 7 の非水電解液二次電池では、焼成後に正極材料中に残留する LiF の残留量が多いため、所望の初回放電容量を満たしておらず、60 deg C 環境下における容量維持率も低いことがわかる。

したがって、b/a が 0 より大きく、3 以下の範囲であることにより、所望の充放電容量を有し、良好な電池特性を有する非水電解液二次電池が実現されることがわかる。

## 【0099】

また、サンプル 8 の非水電解液二次電池は、初期充放電容量が悪く、特に 60 deg C 環境下における容量維持率の低下が著しい。

サンプル 8 の正極材料において、原材料の配合比から単純にリチウムマンガン複合酸化物の組成を計算すると、F の置換量(z)が 0.3 を越えてい

As been clear even from X-ray diffraction spectrum which is shown in Figure 2, the anode material, namely b/a where LiF is not contained 0 as for the nonaqueous electrolyte secondary battery of sample 5 which uses anode material which is, as for first time discharge capacity although it is high, capacity retention in under 60 deg C ring boundaries is bad, it is not a practical.

## [0096]

Therefore, it depends on using anode material which contains LiF which is 1 kind of raw material of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Cr}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  and this compound, nonaqueous electrolyte secondary battery has high charge-discharge capacity, is used under environment of room temperature or higher and possesses satisfactory battery property understands .

## [0097]

In addition, after calcining raw material of Li starting material and Mn starting material or other lithium manganese composite oxide, with nonaqueous electrolyte secondary battery of sample 6 which uses anode material which adds LiF, as for first time discharge capacity although it is high, capacity retention in under 60 deg C ring boundaries is bad.

Therefore, regarding nonaqueous electrolyte secondary battery, with Li starting material and Mn starting material aftermixing LiF, calcining, it is acquired, being used under the environment of room temperature or higher LiF by using anode material which contains the lithium manganese composite oxide which solid solution has been done, can maintain very satisfactory battery property understands .

## [0098]

In addition, with nonaqueous electrolyte secondary battery of sample 7 which uses anode material where b/a exceeds 3, after calcining because residual amount of LiF which remains in anode material is many, we do not fill up desired first time discharge capacity, also capacity retention in under 60 deg C ring boundaries is low, understands .

Therefore, b/a is larger than 0, it possesses desired charge-discharge capacity by being a range of 3 or less, nonaqueous electrolyte secondary battery which possesses satisfactory battery property it is actualized it understands .

## [0099]

In addition, as for nonaqueous electrolyte secondary battery of sample 8, initial stage charge-discharge capacity is bad, decrease of capacity retention in under especially 60 deg C ring boundaries is considerable.

In anode material of sample 8, when from proportion of raw material composition of lithium manganese composite oxide is calculated in simple, amount of substitution (z) of F

る。

このように、スピネルマンガン複合酸化物の構造中にFが固溶限界を過剰に越えて固溶していると、スピネル構造が大きく歪み、リチウムマンガン複合酸化物の結晶構造が壊れてしまい、室温以上の環境下で使用すると充放電容量が減少してしまう。

したがって、Fの置換量(z)が0

exceeds 0.3.

This way, in structure of spinel manganese composite oxide F exceeding solid solution limit in excess, when solid solution it has done, spinel structure is broken crystal structure of strain, lithium manganese composite oxide largely, when you use under environment of room temperature or higher, the charge-discharge capacity decreases.

Therefore, it depends on using anode material which contains lithium manganese composite oxide where amount of substitution (z) of F  $0 < z \leq 0.3$  is range being used under the environment of room temperature or higher, nonaqueous electrolyte secondary battery which can maintain satisfactory battery property it is actualized it understands .>

[0100]

また、サンプル9の非水電解液二次電池は、サンプル2の非水電解液二次電池と比較して、初回放電容量は高いものの、60 deg C環境下での容量維持率が悪く、実用的でない。

In addition, as for nonaqueous electrolyte secondary battery of sample 9, by comparison with the nonaqueous electrolyte secondary battery of sample 2, as for first time discharge capacity although it is high, capacity retention under 60 deg C ring boundaries is bad, it is not a practical.

正極材料に含有されるリチウムマンガン複合酸化物において、LiFを固溶させ、FによるOの置換を十分におこなうためには、LiFの融点である842 deg C以上に加熱する必要がある。

solid solution doing LiF in lithium manganese composite oxide which is contained in the anode material, in order to substitute O with F in fully,it is necessary to heat to 842 deg C or greater which are a melting point of LiF.

しかし、サンプル9の正極材料を調製する際には、焼成温度を800 deg Cとしたため、LiFが融剤として機能していないと考えられる。

But, when manufacturing anode material of sample 9, because sintering temperature is designated as 800 deg C, it is thought that LiF it is not functional as flux.

したがって、正極材料を調製する際、LiFを含有する原材料の焼成温度を850 deg C以上とすることにより、リチウムマンガン複合酸化物との間に緻密な接触界面が形成されて、正極活性質の劣化が抑制されることがわかる。

Therefore, when manufacturing anode material, dense contact interface being formed between lithium manganese composite oxide by designating sintering temperature of raw material which contains LiF as 850 deg C or greater, deterioration of positive electrode active material it is controlled you understand .

[0101]

実験2では、Mnの一部をCo、Ni、Fe、AlまたはMgで置換されているリチウムマンガン複合酸化物を含有する正極材料を複数調製し、これらの正極材料を用いた非水電解液二次電池を作製して電池特性を評価した。

[0101]

With <Experiment 2>Experiment 2, portion of Mn plural it manufactured anode material which contains lithium manganese composite oxide which is substituted with Co、Ni、Fe、Al or the Mg, producing nonaqueous electrolyte secondary battery which uses these anode material, it appraised the battery property.

[0102]

サンプル10

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末、酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )粉末及びフッ化リチウム(LiF)粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で Li(炭酸リチウム起源)/Mn/Co/LiF=0.910/1.840/0.150/0.10なる割合

sample 10

When synthesizing anode material, as raw material, making use of lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) powder, manganese carbonate ( $\text{MnCO}_3$ ) powder, cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) powder and lithium fluoride (LiF) powder, proportion of these raw material, other than thing which is maderatio which becomes Li (lithium carbonate origin ) /Mn/Co/LiF=0.910/1.840/0.1

とすること以外はサンプル 1 と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

## 【0103】

## サンプル 11

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末、水酸化ニッケル( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )粉末及びフッ化リチウム(LiF)粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で  $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Ni}/\text{LiF}=0.810/1.890/0.100/0.200$  なる割合とすること以外はサンプル 1 と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

## 【0104】

## サンプル 12

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末、オキシ水酸化鉄( $\text{FeOOH}$ )粉末及びフッ化リチウム粉末(LiF)を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で  $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Fe}/\text{LiF}=0.910/1.840/0.150/0.100$  なる割合とすること以外はサンプル 1 と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

## 【0105】

## サンプル 13

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末、水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )粉末及びフッ化リチウム(LiF)粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で  $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Al}/\text{LiF}=0.910/1.840/0.150/0.100$  なる割合とすること以外はサンプル 1 と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

## 【0106】

## サンプル 14

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末、酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )粉末及びフッ化リチウム(LiF)粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で  $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Mg}/\text{LiF}=0.810/1.890/0.100/0.200$  なる割合とすること以外はサンプル 1 と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

50/0.1 0 at element ratio ratio nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with as similar to sample 1.

## [0103]

## sample 11

When synthesizing anode material, as raw material, making use of lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) powder, manganese carbonate ( $\text{Mn CO}_3$ ) powder, nickel hydroxide ( $\text{Ni} (\text{OH})_{<\sub>2}$ ) powder and lithium fluoride ( $\text{LiF}$ ) powder, proportion of these raw material, other than thing which is maderatio which becomes  $\text{Li}$  (lithium carbonate origin) / $\text{Mn}/\text{Ni}/\text{LiF}=0.810/1.890/0.100/0.200$  at element ratio ratio nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with as similar to sample 1.

## [0104]

## sample 12

When synthesizing anode material, as raw material, making use of lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) powder, manganese carbonate ( $\text{Mn CO}_3$ ) powder, oxy iron hydroxide ( $\text{FeO OH}$ ) powder and lithium fluoride powder( $\text{LiF}$ ), proportion of these raw material, other than thing which is made theratio which becomes  $\text{Li}$  (lithium carbonate origin) / $\text{Mn}/\text{Fe}/\text{LiF}=0.910/1.840/0.150/0.100$  at element ratio ratio nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with as similar to sample 1.

## [0105]

## sample 13

When synthesizing anode material, as raw material, making use of lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) powder, manganese carbonate ( $\text{Mn CO}_3$ ) powder, aluminum hydroxide ( $\text{Al} (\text{OH})_{<\sub>3}$ ) powder and lithium fluoride ( $\text{LiF}$ ) powder, proportion of these raw material, other than thing which is maderatio which becomes  $\text{Li}$  (lithium carbonate origin) / $\text{Mn}/\text{Al}/\text{LiF}=0.910/1.840/0.150/0.100$  at element ratio ratio nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with as similar to sample 1.

## [0106]

## sample 14

When synthesizing anode material, as raw material, making use of lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) powder, manganese carbonate ( $\text{Mn CO}_3$ ) powder, magnesium oxide ( $\text{MgO}$ ) powder and lithium fluoride ( $\text{LiF}$ ) powder, proportion of these raw material, other than thing which is maderatio which becomes  $\text{Li}$  (lithium carbonate origin) / $\text{Mn}/\text{Mg}/\text{LiF}=0.810/1.890/0.100/0.200$  at element ratio ratio nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with as similar to sample 1.

## 【0107】

## サンプル 15

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末および酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で  $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Co}=1.010/1.840/0.150$  なる割合とすること以外はサンプル 1 と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

## 【0108】

## サンプル 16

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末および水酸化ニッケル( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で  $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Ni}=1.010/1.890/0.100$  なる割合とすること以外はサンプル 1 と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

## 【0109】

## サンプル 17

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末及びオキシ水酸化鉄( $\text{FeOOH}$ )粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で  $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Fe}=1.010/1.840/0.150$  なる割合とすること以外はサンプル 1 と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

## 【0110】

## サンプル 18

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉末及び水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で  $\text{Li}$ (炭酸リチウム起源)/ $\text{Mn}/\text{Al}=1.010/1.840/0.150$  なる割合とすること以外はサンプル 1 と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

## 【0111】

## サンプル 19

正極材料を合成する際、原材料として、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )粉末、炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉

produced with as similar to sample 1.

## [0107]

## sample 15

When synthesizing anode material, as raw material, making use of lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) powder, manganese carbonate ( $\text{Mn CO}_3$ ) powder and cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) powder, proportion of these raw material, other than thing which is made ratio which becomes  $\text{Li}$  (lithium carbonate origin) / $\text{Mn}/\text{Co}=1.010/1.840/0.150$  at element ratio ratio nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with as similar to sample 1.

## [0108]

## sample 16

When synthesizing anode material, as raw material, making use of lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) powder, manganese carbonate ( $\text{Mn CO}_3$ ) powder and nickel hydroxide ( $\text{Ni}(\text{OH})_{<\sub>2}$ ) powder, proportion of these raw material, other than thing which is made ratio which becomes  $\text{Li}$  (lithium carbonate origin) / $\text{Mn}/\text{Ni}=1.010/1.890/0.100$  at element ratio ratio nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with as similar to sample 1.

## [0109]

## sample 17

When synthesizing anode material, as raw material, making use of lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) powder, manganese carbonate ( $\text{Mn CO}_3$ ) powder and oxy iron hydroxide ( $\text{FeO OH}$ ) powder, proportion of these raw material, other than thing which is made ratio which becomes  $\text{Li}$  (lithium carbonate origin) / $\text{Mn}/\text{Fe}=1.010/1.840/0.150$  at element ratio ratio nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with as similar to sample 1.

## [0110]

## sample 18

When synthesizing anode material, as raw material, making use of lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) powder, manganese carbonate ( $\text{Mn CO}_3$ ) powder and aluminum hydroxide ( $\text{Al}(\text{OH})_{<\sub>3}$ ) powder, proportion of these raw material, other than thing which is made ratio which becomes  $\text{Li}$  (lithium carbonate origin) / $\text{Mn}/\text{Al}=1.010/1.840/0.150$  at element ratio ratio nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with as similar to sample 1.

## [0111]

## sample 19

When synthesizing anode material, as raw material, making use of lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) powder, manganese

未及び酸化マグネシウム(MgO)粉末を用い、これら原材料の配合比を、元素比率で Li(炭酸リチウム起源)/Mn/Mg=1.010/1.890/0.100 なる割合とすること以外はサンプル 1 と同様にしてコイン型の非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0112】

ここで、サンプル 10~サンプル 19 の正極材料に対して、実験 1 と同様にして X 線回折を行い、 $b/a$  を求めた。

この測定結果と、元素比率で示す正極材料の原材料の配合比、正極材料を合成する際の焼成温度および LiF の添加のタイミングとを合わせて表 3 に示す。

#### 【0113】

【表 3】

	Li(炭酸リチウム起源)	Mn	M	LiF	LiFの添加	焼成温度(°C)	$b/a$
サンプル10	0.910	1.840	0.150	0.100	焼成前	850	2.4
サンプル11	0.810	1.890	0.100	0.200	焼成前	850	2.3
サンプル12	0.910	1.840	0.150	0.100	焼成前	850	1.9
サンプル13	0.910	1.840	0.150	0.100	焼成前	850	2.0
サンプル14	0.810	1.890	0.100	0.200	焼成前	850	1.9
サンプル15	1.010	1.840	0.150	0	-	850	0
サンプル16	1.010	1.890	0.100	0	-	850	0
サンプル17	1.010	1.840	0.150	0	-	850	0
サンプル18	1.010	1.840	0.150	0	-	850	0
サンプル19	1.010	1.890	0.100	0	-	850	0

#### 【0114】

また、サンプル 10~サンプル 19 の非水電解液二次電池に対して、実験 1 と同様にして充放電試験を行い、電池特性を評価した。

#### 【0115】

以上の測定結果を表 4 に示す。

#### 【0116】

【表 4】

carbonate ( $MnCO_3$ ) powder and magnesium oxide (MgO) powder, proportion of these raw material, other than thing which is made ratio which becomes Li (lithium carbonate origin) /Mn/Mg=1.010/1.890/0.100 at element ratio ratio nonaqueous electrolyte secondary battery of coin type was produced with as similar to sample 1.

#### [0112]

Here, X-ray diffraction was done vis-a-vis anode material of sample 10~sample 19, to similar to Experiment 1,  $b/a$  was sought.

When this measurement result and proportion, anode material of raw material of anode material which is shown at element ratio ratio synthesizing, timing of addition of sintering temperature and LiF is shown together in Table 3.

#### [0113]

[Table 3]

#### [0114]

In addition, charge-discharge test was done vis-a-vis nonaqueous electrolyte secondary battery of sample 10~sample 19, to similar to Experiment 1, battery property was appraised.

#### [0115]

measurement result above is shown in Table 4.

#### [0116]

[Table 4]

	初回充電 容量 (mAh/g)	初回放電 容量 (mAh/g)	60°C環境下 での容量 維持率(%)
サンプル10	123	115	86
サンプル11	118	110	79
サンプル12	124	116	72
サンプル13	120	112	81
サンプル14	120	112	82
サンプル15	121	113	65
サンプル16	113	106	63
サンプル17	120	112	61
サンプル18	121	113	65
サンプル19	116	109	64

## 【0117】

表4より、サンプル10~サンプル14の非水電解液二次電池では、初回放電容量が110mA/hを超えており、60 deg C環境下における容量維持率が70%以上であることがわかる。

## 【0118】

これに対して、LiFが含有されていない正極材料、すなわちb/aが0である正極材料を用いたサンプル15~サンプル19の非水電解液二次電池は、初回放電容量は高いものの、60 deg C環境下における容量維持率が悪く、実用的でない。

## 【0119】

したがって、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ (但し、式中、 $0 < x \leq 0.15$ であり、 $0 < y \leq 0.3$ であり、 $0 > z$ )

## 【0120】

## 【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明に係る正極材料は、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ (但し、式中、 $0 < x \leq 0.15$ であり、 $0 < y \leq 0.3$ であり、 $0 > z$ )

## 【0121】

上記 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ は、電気的中性を保つ

## 【0117】

Table 4 compared to, with nonaqueous electrolyte secondary battery of sample 10~sample 14, first time discharge capacity exceeds 110 mA / h, capacity retention in under 60 deg C ring boundaries is 70% or more, understands .

## 【0118】

Vis-a-vis this, anode material, namely b/a where LiF is not contained 0 as for nonaqueous electrolyte secondary battery of sample 15~sample 19 which uses anode material which is, as for first time discharge capacity although it is high, capacity retention in under 60 deg C ring boundaries is bad, it is not a practical.

## 【0119】

Therefore,  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  (However, in Formula, with  $0 < x \leq 0.15$ , with  $0 < y \leq 0.3$ , with  $0 < z \leq 0.3$ , M is metal element of inside at least 1 kind of Mg and Al, Co, Ni, Fe, Cr.) with, it depends on using anode material which contains LiF which is 1 kind of raw material of this compound, the nonaqueous electrolyte secondary battery has high charge-discharge capacity, is used under environment of room temperature or higher and possesses satisfactory battery property understands . )>>>

## 【0120】

## 【Effects of the Invention】

As been clear from explanation above, anode material which relates to the this invention contains LiF which is 1 kind of raw material of compound and this compound which are displayed with General Formula  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  (However, in Formula, with  $0 < x \leq 0.15$ , with  $0 < y \leq 0.3$ , with  $0 < z \leq 0.3$ , M is metal element of inside at least 1 kind of Mg and Al, Co, Ni, Fe, Cr.)>>>

## 【0121】

As for above-mentioned  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  as ratio of

ために Mn 量全体に対する Mn<sup>3+</sup>量の割合が増加しているとともに、結晶構造が安定化している。

また、焼成後においても正極材料中に残留している LiF が充放電反応に伴う正極活性物質の劣化を抑制している。

したがって、この正極材料によれば、高い充放電容量を有するとともに、室温以上の環境下で使用されても良好な電池特性が維持される非水電解質電池が実現される。

#### 【0122】

また、本発明に係る非水電解質電池は、正極材料を含有する正極と、リチウム金属、リチウム合金、又はリチウムをドープ/脱ドープすることが可能な材料を含有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池において、正極材料は、一般式  $Li_{1+x}Mn_{2-x,y}M_yO_{4-z}F_z$  (但し、式中、 $0 < x \leq 0.15$  であり、 $0 < y \leq 0.3$  であり、 $0 < z \leq 0.3$  )

Mn<sup>3+</sup> quantity for amount of manganese entirety because electrical neutral is maintained has increased, crystal structure has been stabilized.

In addition, deterioration of positive electrode active material where LiF which has remained in anode material in after calcining accompanies charge-discharge reaction is controlled.

Therefore, according to this anode material, as it possesses high charge-discharge capacity, being used under environment of room temperature or higher, nonaqueous electrolyte battery where the satisfactory battery property is maintained is actualized.

#### 【0122】

In addition, anode material contains LiF which is 1 kind of the raw material of compound and this compound which are displayed with General Formula  $Li_{1+x}Mn_{2-x,y}M_yO_{4-z}F_z$  (However, in Formula, with  $0 < x \leq 0.15$ , with  $0 < y \leq 0.3$ , with  $0 < z \leq 0.3$ , M is metal element of inside at least 1 kind of Mg and Al, Co, Ni, Fe, Cr.) in nonaqueous electrolyte battery which has negative electrode and nonaqueous electrolyte which positive electrode and lithium metal, lithium alloy, or lithium which contain anode material doped/undoped do nonaqueous electrolyte battery which relates to this invention and, contain possible material. )>>>

#### 【0123】

Therefore, making use of anode material which description above is done nonaqueous electrolyte battery which becomes has high charge-discharge capacity, can be used under the environment of room temperature or higher and can maintain satisfactory battery property.

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明を適用した非水電解液二次電池の一例を示す断面図である。

#### 【Figure 1】

It is a sectional view which shows one example of nonaqueous electrolyte secondary battery which applies the this invention.

#### 【図2】

It is a characteristic graph which shows X-ray diffraction spectrum of anode material of sample 3 and the sample 5.

#### 【Explanation of Symbols in Drawings】

#### 【図2】

サンプル 3 およびサンプル 5 の正極材料の X 線回折スペクトルを示す特性図である。

#### 【Figure 2】

It is a characteristic graph which shows X-ray diffraction spectrum of anode material of sample 3 and the sample 5.

#### 【符号の説明】

#### 【Explanation of Symbols in Drawings】

1

1

非水電解液二次電池

nonaqueous electrolyte secondary battery

2

2

正極

positive electrode

4

4

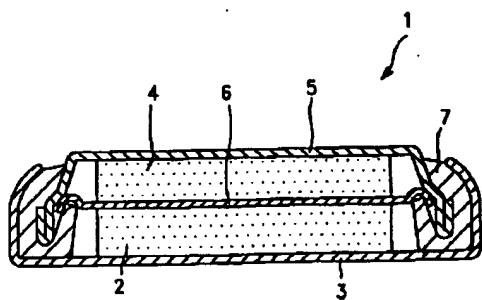
負極

negative electrode

## Drawings

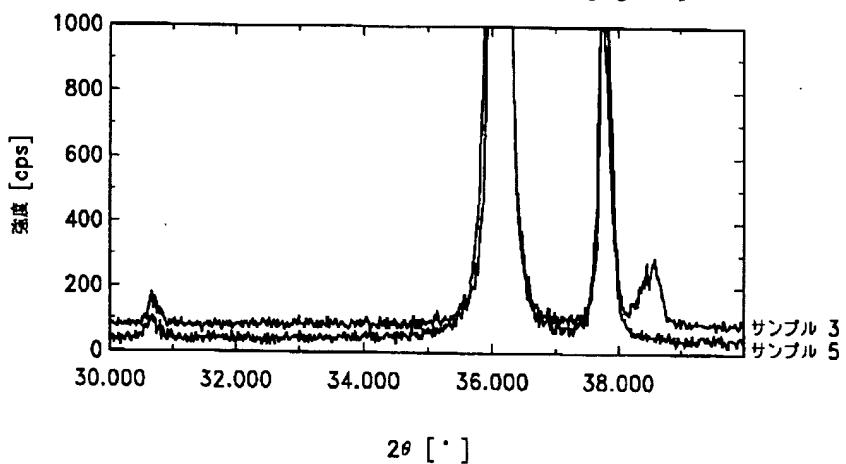
【図1】

[Figure 1]



【図2】

[Figure 2]



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**